

REMOTE STORAGE

THE UNIVERSITY

OF ILLINOIS

LIBRARY

541.05

ZE

V.29



7103
REMOTE STORAGE

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker
herausgegeben von

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

BAND XXIX
(1921 zweites Semester)
mit 76 Figuren im Text



DRESDEN u. LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1921

INHALTS-VERZEICHNIS

Ein genaues Autoren- und Sachregister vom XXIX. Band befindet sich am Schluß des XXX. Bandes

Heft 1 (Juli 1921)

| | |
|---|----|
| Johs. Lindemann (Kristiania) und The Svedberg (Upsala), Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen (mit 8 Abb.) | 1 |
| H. Freundlich und A. Nathansohn (Dahlem), Chemische Reaktionen in Solgemischen | 16 |
| A. Gutbier, J. Huber und R. Haug (Stuttgart), Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid. I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über Guajac-Saponin und Quillaja-Saponin (mit 8 Abb.) | 19 |
| A. Gutbier, J. Huber und R. Haug (Stuttgart), Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid. II. Mitteilung: Ueber kolloides Gold | 25 |
| A. Fodor (Halle), Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug. II. Hefephosphorprotein im Solzustand als Fermentkolloid (mit 1 Abb.) | 28 |
| W. Moeller (Hamburg), Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd | 45 |
| Referate: | |
| Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik | 55 |
| Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie | 56 |
| Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie | 56 |
| Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse | 58 |
| Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie | 58 |
| Arbeiten über Medizin und Pharmakologie | 58 |
| Arbeiten technischen Inhalts | 60 |
| Bücherbesprechungen | 63 |
| Neue Patente | 64 |
| Notizen | 64 |

Heft 2 (August 1921)

| | |
|--|-----|
| A. Stiegler (Wien), Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. II. Zeitliche Aenderung kolloider Zinnsäure nach Peptisation mit Lauge (mit 15 Abb.) | 65 |
| H. Bechhold und S. M. Neuschloß (Frankfurt a. M.), Ultrafiltrationsstudien an Lezithinsol | 81 |
| J. Voigt (Göttingen), Zur medizinischen Verwendung geschützter Metallhydrosole und der Deutung oder Erklärung ihrer Folgeerscheinungen. I. | 89 |
| J. Don (Glasgow), Adsorption in Sandfiltern (mit 2 Abb.) | 91 |
| R. Haller (Großenhain), Das Verhalten von Baumwolle und Wolle zu substantiven Farbstoffen | 95 |
| Wo. Ostwald (Leipzig), Zur Kenntnis der Kautschukquellung in verschiedenen Flüssigkeiten (mit 2 Abb.) | 100 |
| H. Arnold (Essen), Fortschritte der Kolloidchemie in der Keramik seit Kriegsende | 105 |
| Referate: | |
| Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik | 107 |
| Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie | 107 |
| Arbeiten über Biochemie und Physiologie | 108 |
| Arbeiten über Medizin und Pharmakologie | 109 |
| Arbeiten technischen Inhalts | 109 |
| Bücherbesprechungen | 111 |
| Neue Patente | 112 |
| Notizen | 112 |

Heft 3 (September 1921)

| | |
|--|-----|
| G. Weißenberger (Pitten N.-Oe.), Ueber die Strukturen in dispersen Systemen (mit 2 Abb.) | 113 |
|--|-----|

271.00
Z E
V. 29

H. Haehn (Berlin), Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinasereaktion 125

A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger (Stuttgart), Die Bestimmung der schwefligen Säure im tierischen Leim (mit 3 Abb.) 130

Fr.-V. v. Hahn (Leipzig), Zur Kenntnis der Sulfidsole, II. (mit 4 Abb.) . . . 139

A. Steigmann (Heilbronn), Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloidchemischer Kristallisationsvorgänge . . 145

E. Fonrobert (Wiesbaden), Der Kautschuk im Jahre 1920 148

Referate:

Arbeiten über Biochemie und Physiologie 156
Arbeiten technischen Inhalts 158

Patentbesprechungen 159

Neue Patente 160

Notizen 160

Heft 4 (Oktober 1921)

A. Gutbier (Stuttgart) und F. Flury (Würzburg), Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen . . 161

Mona Adolf und Wo. Pauli (Wien), Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxychlorids und des Zirkonoxysols. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie III (mit 3 Abb.) 173

L. Michaelis und C. Timénez-Diaz (Berlin), Der Ionensynergismus. I. Mitteilung: Untersuchungen am Kongorubin (mit 1 Abb.) 184

R. Auerbach (Probstdeuben b. Leipzig), Ueber substantive Baumwollfärbung (mit 1 Abb.) 190

R. Keller (Prag), Dielektrizitätskonstanten kolloider Lösungen (mit 2 Abb.) . 193

P. P. v. Weimarn (Yokohama, Japan), Bemerkungen über meine Methode der Dispersion von Zellulose in konzentrierten wässerigen Lösungen neutraler Salze 197

P. P. v. Weimarn (Yokohama, Japan), Quellung und Dispersion des Zellstoffs in konzentrierten wässerigen Salzlösungen 198

E. Fonrobert (Wiesbaden), Der Kautschuk im Jahre 1920 (Schluß) . . . 200

Referate:

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie 204
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie 206
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie 208
Arbeiten über Biochemie und Physiologie 209
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie 211
Arbeiten technischen Inhalts 214

Neue Patente 216

Notizen 216

Heft 5 (November 1921)

F.-V. v. Hahn (Leipzig), Die Kolloidchemie auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Jena vom 14. bis 16. September 1921 217

F.-V. v. Hahn (Leipzig), Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensoiden (mit 4 Abb.) 226

J. Traube und P. Klein (Charlottenburg), Kolloider Zustand schwerlöslicher und beschränktlöslicher Stoffe in Wasser und anderen Lösungsmitteln sowie experimentelle Bestätigung von Gibbs' Prinzip (mit 5 Abb.) . 236

P. Klein (Charlottenburg), Ueber Flokkung von Kolloiden durch Nichtleiter (mit 1 Abb.) 247

A. Lottermoser und R. Lehmann (Dresden), Ein Beitrag zur Katalyse des Wasserstoffperoxydes durch kolloides MnO_2 (mit 6 Abb.) 250

Anna v. Fischer (Bern-Zollikofen), Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulosen (mit 5 Abb.) . 260

Wo. Ostwald und A. Kuhn (Leipzig), Zur Kenntnis des sauren Geschmacks (mit 1 Abb.) 266

Referate:

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie 272
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie 272
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse 273
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie 273
Arbeiten über Biochemie und Physiologie 273
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie 276
Arbeiten technischen Inhalts 277

Bücherbesprechungen 278

Patentbesprechungen 280

Neue Patente 280

Notizen 280

Heft 6 (Dezember 1921)

| | |
|---|-----|
| Mona Adolf und Wo. Pauli (Wien), Die physikalisch-chemische Analyse der Aluminiumoxysalze und Alumi- niumoxydsole. Beiträge zur allge- meinen Kolloidchemie IV. | 281 |
| A. Gutbier, Fr. Heinrich und J. Huber (Stuttgart), Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen. II. . | 287 |
| P. H. Prausnitz (Jena), Einige elektro- osmotische Versuche mit de Haën- schen Membranfiltern (mit 1 Abb.) . | 293 |
| M. R. Bonsmann (Köln), Kongorubin als klinisches Reagens (mit 1 Abb.) . | 309 |
| E. Epstein und F. Paul (Wien), Zur Theorie der Serologie der Syphilis . | 310 |
| Lüppo-Cramer (München), Kolloidchemie und Photographie. LIII. Schwellen- wert und physikalische Entwicklung | 314 |

| | |
|--|-----|
| Wo. Ostwald (Leipzig), Beiträge zur Dis- persoidchemie des Torfes I. Ueber die Natur der Wasserbindung im Torfe | 316 |
| Literaturübersicht | 330 |
| Referate: | |
| Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie | 333 |
| Arbeiten über spezielle experimentelle Kol- loidchemie | 334 |
| Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse | 336 |
| Arbeiten über Mineralogie und Agrikultur- chemie | 336 |
| Arbeiten über Biochemie und Physiologie | 336 |
| Arbeiten über Medizin und Pharmakologie | 338 |
| Arbeiten technischen Inhalts | 340 |
| Bücherbesprechungen | 343 |
| Notizen | 344 |

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.

Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen.

Von Johs. Lindeman (Kristiania) und The Svedberg (Upsala).

(Eingegangen am 16. Febr. 1921.)

Platin-Organosole sind bisher wenig studiert. The Svedberg¹⁾ hat Sole mit Diäthyläther als Dispersionsmittel untersucht, indem der Aether kleine Mengen Wasser oder Aethylalkohol enthielt.

Er zeigte, daß diese Sole wenig stabil waren. Während der Darstellung (bei Zerstäubung mit oszillatorischen Entladungen) trat oft Koagulation ein. Durch Zerstäuben bei niedriger Temperatur konnte diese jedoch vermieden werden; aber das Sol koagulierte dann oft, wenn die Temperatur erhöht wurde. Aus den experimentellen Daten ging hervor, daß, wenn das Sol koagulierte, dies bei einer Temperatur, welche für das betreffende Sol charakteristisch war, geschah, eine Temperatur, die er die kritische Temperatur nannte.

Er zeigte weiter, daß Wasser, Alkohol und Aether verschieden auf die Stabilität wirkten; ein Zusatz von Wasser und Alkohol wirkte stabilisierend, während eine Erhöhung des Aethergehalts eine entgegengesetzte Wirkung hatte. Dies äußerte sich dadurch, daß die kritische Temperatur mit zunehmender Konzentration von H_2O resp. C_2H_5OH höher wurde, ja der Gehalt dieser beiden Stoffe brauchte gar nicht sehr groß zu sein, damit die Koagulation selbst beim Siedepunkt des Dispersionsmittels überhaupt nicht eintrat.

Bei diesen Versuchen ist also die Koagulationstemperatur gemessen, um einen Einblick in den Stabilitätszustand der Sole zu bekommen. Die durchschnittliche Partikelgröße kann auch

hierbei angewendet werden, und Svedberg und Inouye²⁾ haben dieses später kurz getan; sie zählten die Partikelanzahl im Ultramikroskop vor und während der Koagulation.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Stabilitätsverhältnisse bei Platinsolen mit Aether-Alkoholmischungen als Dispersionsmittel. Teils sind langsame Koagulationen mit Hilfe von PartikelgröÙbestimmungen untersucht worden, teils schnelle Koagulationen durch Messungen der kritischen Temperatur. In beiden Fällen zeigen die Versuche, daß man annehmen kann, daß diese Sole im Laufe der Zeit sich auf der vollständigen Koagulation nähern, ohne daß irgendwelche Einwirkung von äußeren Faktoren nachgewiesen werden kann. Dieser Prozeß, diese Wanderung gegen die vollständige Koagulation, wird in folgendem die spontane Koagulation genannt. Weiter ist es Gegenstand der Untersuchung, ob man die Schnelligkeit der spontanen Koagulation durch Aenderung der äußeren Faktoren beeinflussen kann.

Hierzu ist zu bemerken, daß man früher oft die Erfahrung gemacht hat, daß Sole, auf elektrischem Wege hergestellt, nicht haltbar sind, sondern nach einer gewissen Zeit koagulieren. Svedberg³⁾ spricht diesbezüglich von einer Selbstkoagulation.

1. Die Anwendung der Keimmethode auf Platinsole.

Bei den untersuchten Solen war die Partikelgröße so klein, daß eine direkte Zählung im

¹⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 2, 142 (1907/1908).

²⁾ The Svedberg u. K. Inouye, Koll.-Zeitschr. 9, 153 (1911).

³⁾ The Svedberg, loc. cit.

Ultramikroskop nicht möglich war. G. Börjeson⁴⁾ hat indessen gezeigt, daß R. Zsigmondy's⁵⁾ Keimverfahren (Doerinckel's⁶⁾ Methode mit H_2O_2) dahin erweitert werden kann, daß nicht allein Goldsole, sondern auch andere Sole als Keimflüssigkeit benutzt werden können. Er hat u. a. qualitativ gezeigt, daß Gold sich auf Platinkeime niederschlägt, wenn HAuCl_4 mit H_2O_2 reduziert wird. Für Kadmium und einige andere Metalle hat er weiter gezeigt, daß es eine Proportionalität gibt zwischen hinzugesetzten Volumen Keimflüssigkeit und gebildeten Au-Partikeln, gleich früheren Versuchen von A. Westgren⁷⁾ mit Au-Solen als Keimflüssigkeit.

Die vergoldeten Platinpartikel können leicht so groß gewonnen werden, daß sie eine meßbare Länge, z. B. von einem Tage zum andern sedimentieren, und Stokes' Formel gibt dann, Kugelform vorausgesetzt, den Radius R der Partikel. Der Radius r der primären Pt-Partikel kann nun berechnet werden, wenn man die Masse Gold g, die ausreduziert ist, und die Masse p der vorhandenen Pt-Keime kennt; nämlich

$$r^3 : R^3 = s_g p : s_p g$$

wo s_p und s_g das spezifische Gewicht von beziehungsweise Platin und Gold sind. Das Verhältnis $\frac{s_p}{s_g} = \frac{21,3}{19,4}$ weicht indessen so wenig von 1 ab, daß dessen dritte Wurzel gleich 1 gesetzt werden kann, und wir haben somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{p}{g}} \cdot R.$$

Bei der vorliegenden Arbeit sind eine Anzahl PartikelgröÙbestimmungen nach diesem Prinzip vorgenommen worden, teils von Solen mit absolutem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, teils mit Mischungen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ als Dispersionsmittel. Die Sole wurden alle nach Svedberg's⁸⁾ Methode mit oszillatorischen Entladungen dargestellt (näheres Abschnitt 4). Die Versuche sind folgendermaßen ausgeführt: Gewöhnlich ist 1 ccm Pt-Sol herauspipettiert, entweder direkt aus dem ursprünglichen Sol oder aus einem Sol, welches durch Verdünnung mit

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewonnen ist. (Betreffs Bestimmung der Konzentration des Sols siehe Abschnitt 4.) Enthält das Platinsol Aether, so wird das herausgenommene Volum meist mit einigen Kubikzentimeter Alkokol verdünnt. Eine bestimmte Menge (2,5 — 5 ccm) HAuCl_4 -Lösung ca. 10^{-2} normal (genau bestimmt durch Reduktion von 25 ccm mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und folgendem Wägen des ausreduzierten Goldes) wurde in ein anderes Gefäß gebracht, mit besonders reinem Wasser verdünnt und zu dem herausgenommenen Volum Pt-Sol gegossen. Die Wassermenge wurde so variiert, daß das Gesamtvolum stets 50 ccm war. Schließlich wurden drei Tropfen Merck's Perhydrol hinzugefügt und alles gut umgerührt. Nachdem die Reduktion beendet war, wurde das Sol in zylindrischen GefäÙen in einen Raum mit konstanter Temperatur ($14-15^\circ$) zur Sedimentation gestellt. In einigen Fällen war die GröÙe der Partikel der auf diese Weise hergestellten Au-Sole so klein, daß die sedimentierte Strecke von einem Tage zum andern zu kurz war, um eine genaue Abmessung zu gestatten. Solche Partikel wurden dann nochmals vergoldet. 5 ccm eines solchen Sols (d. h. ein Zehntel des Volums) wurde neues HAuCl_4 + Wasser (so daß das gesamte Volum 50 ccm wurde) und neues H_2O_2 hinzugesetzt; nun wurde das Ganze dem Sedimentieren überlassen.

Nach ungefähr 20 Stunden wurde die sedimentierte Strecke der obersten Teilchenschicht abgemessen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit V in Millimeter pro Stunde ist nun gefunden, und der Radius R der vergoldeten Partikel ist nach Stokes' Formel

$$R^2 = \frac{9}{2} \frac{v \cdot \eta}{g(s_1 - s_2)}$$

zu berechnen. Hier ist

g die Beschleunigung der Schwere 981 cm (Upsala),

s_1 das spezifische Gewicht der sedimentierten Partikel. Da der Platingehalt derselben nie 3 Proz. übersteigt, wird s_1 dem spezifischen Gewicht des Goldes gleichgestellt, d. i. 19,4 (Averkieff),

s_2 das spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Sie ist Wasser mit etwas Alkohol, aber nie über 8,4 Proz., dem entspricht ein spezifisches Gewicht 0,989. s_2 kann als konstant angesehen werden, gleich 1,0, indem ein Fehler von 1 Proz. in R^2 vernachlässigt werden kann. Gleichfalls kann man von den kleinen Mengen Aether, die vorhanden sein können, absehen,

⁴⁾ G. Börjeson, Koll.-Zeitschr. 27, 18 (1920).

⁵⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 65 (1906).

⁶⁾ Fr. Doerinckel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 344 (1909).

⁷⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 151 (1915).

⁸⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 229 (1906/07).

v die Sedimentationsgeschwindigkeit in Zentimetern pro Sekunde, d. i.

$$v = \frac{1}{10 \cdot 3600} V,$$

η die Viskosität der Flüssigkeit, ungefähr 0,01. Ausgerechnet wird

$$R = 8,34 \cdot 10^{-6} \sqrt{100 \eta} \cdot \sqrt{V} \text{ cm} \\ = 83,4 \sqrt{100 \eta} \cdot \sqrt{V} \mu\mu.$$

η variiert sowohl mit der Temperatur als mit der Alkoholkonzentration. A. E. Dunstan und F. B. Thole⁹⁾ haben gezeigt, daß η bei konstanter Temperatur mit der Alkoholkonzentration zwischen 0 und 20 Proz. linear wächst. Ihre Angaben betreffen 20°, 25°, 30°. Durch Extrapolation können die Werte des η für die aktuelle Alkoholkonzentration bei den Sedimentationstemperaturen berechnet werden. Bei den vorliegenden Versuchen zeigt die Berech-

⁹⁾ A. E. Dunstan u. F. B. Thole, Journ. Chem. Soc. 95, 1556 (1909).

nung, daß die Werte des Faktors 100η zwischen 1,09 (für 0,2 Proz. C_2H_5OH bei 14°) und 1,30 (für 8,4 Proz. C_2H_5OH bei 15°) liegen. Die ganze Variation ist also 0,21 oder etwas unter 20 Proz., d. i. so groß, daß sie nicht vernachlässigt werden kann. Leider erlaubte die Zeit nicht, η direkt zu bestimmen, und die angewendeten berechneten Werte sind natürlich mit Fehlern behaftet. Da indessen die Versuchsfehler voraussichtlich eine Unsicherheit in dem Radius r der Platinpartikel auf ± 5 Proz. bewirken, muß man annehmen, daß die speziellen Werte eines jeden einzelnen Falles des verhältnismäßig wenig variierenden Faktors $\sqrt{100 \eta}$ genügend genau für eine orientierende Uebersicht sind.

Zuerst sind einige Versuche vorgenommen worden, um vorzuführen, daß Platinalkosole (ohne Aether) als Keimflüssigkeit zur Ermittlung der Teilchengröße verwendet werden können. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I gegeben.

Tabelle I.

Sol A. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

3 Tage nach der Zerstäubung wurde ein verdünntes Sol aus 1 Teil Sol A und a) 4 Teile C_2H_5OH abs. b) 9 Teile C_2H_5OH abs. hergestellt. 6 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm aus dem verdünnten Sole, d. i. a) $p = 31 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, b) $p = 15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt herauspipettiert, und g mg Au herausreduziert. (Vol. 50 ccm.) Darnach Sedimentation eine Strecke 1 mm im Laufe von h Stunden.

Serie 2.

13 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 155 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herauspipettiert, a ccm C_2H_5OH hinzugesetzt, g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus wurde 5 ccm genommen (d. i. ein Zehntel mit $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, $\frac{g}{10}$ mg. Au und $\frac{a+1}{10} C_2H_5OH$), und g_1 mg Au herausreduziert. Darnach Sedimentation. $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt ist auf diese Weise mit $\left(\frac{g}{10} + g_1\right)$ mg Au vergoldet worden.

Serie 3.

14 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm herauspipettiert, und weiter wie in Serie 2 fortgefahren.

| Serie | a ccm C_2H_5OH hinzugesetzt | g mg Au heraus- reduziert | g_1 mg Au heraus- reduziert | Prozent C_2H_5OH bei der Sedi- mentation | $\sqrt{100 \eta}$ be- rechnet | 1 mm sedimen- tierte Strecke | h Stunden Sedimen- tations- zeit | $r \mu\mu$ Teil- chen Radius berechnet | t Tage Alter des Sols |
|-------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| 1a | 0 | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 9 | 20,5 | 9,1 | 6 |
| 1b | 0 | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 14 | 20,5 | 9,0 | 6 |
| 2 | 0 | 9,6 | 9,6 | 0,2 | 1,09 | 10 | 20,5 | 7,2 | 13 |
| 2 | 1 | 9,6 | 9,6 | 0,4 | 1,09 | 12 | 20,5 | 7,8 | 13 |
| 2 | 4 | 9,6 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 10 | 20,5 | 7,4 | 13 |
| 2 | 0 | 5,8 | 9,6 | 0,2 | 1,09 | 10 | 20,5 | 7,3 | 13 |
| 2 | 2 | 5,8 | 9,6 | 0,6 | 1,10 | 10 | 20,5 | 7,4 | 13 |
| 2 | 4 | 5,8 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 11 | 20,5 | 7,8 | 13 |
| 3 | 0 | 4,8 | 9,6 | 0,2 | 1,09 | 14 | 19 | 9,0 | 14 |
| 3 | 2 | 4,8 | 9,6 | 0,6 | 1,10 | 15 | 19 | 9,4 | 14 |
| 3 | 4 | 4,8 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 14 | 19 | 9,2 | 14 |

Man sieht, daß diejenigen Versuche, die zur gleichen Zeit vorgenommen worden sind, übereinstimmende Werte für r geben; dies muß dahin gedeutet werden, daß die hinzugefügten Platinpartikel als Keime fungiert haben. Ebenso ist ersichtlich, daß man, ehe man HAuCl_4 -Lösung zusetzt, bis zu 4 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzugeben kann, ohne die Reduktion zu hindern. Aus Serie 2 der Tabelle bekommt man gleichfalls einen Eindruck über die Genauigkeit der Methode, indem die extremen Werte ± 4 Proz. von dem Durchschnittswert $7,5 \mu\mu$ abweichen.

Man kann schließen, daß Partikelgrößen in Platinsolen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (absolut) als Dispersionsmittel nach der angewendeten Methode bestimmt werden können.

Enthält das Sol Aether, ist es stets eine Schwierigkeit, Wasser hinzuzusetzen, ohne daß Koagulation eintritt. Verdünnt man das Sol zuerst mit etwas Alkohol, kann eine sichtbare Koagulation beim Mischen mit Wasser ver-

mieden werden. Es ist nicht leicht zu bestimmen, wie viele Male mehr Alkohol als Aether vorhanden sein muß, um Koagulation mit Wasser zu verhindern. Einige Vorversuche zeigten u. a., daß die Mischungsweise von Aether-Alkohol und Wasser von großer Bedeutung ist, — die Koagulation tritt z. B. leichter ein, wenn man Aether-Alkohol zu Wasser gießt als umgekehrt. Daher wurde bei allen Versuchen Wasser zu Aether-Alkohol-lösung gegeben. Voraussichtlich kann irgendwelche Veränderung eines ätherhaltigen Sols, welches zum wässrigen Milieu überführt wird, nicht ganz vermieden werden. Die Aufgabe ist deshalb, diejenige Menge Alkohol zu finden, die hinreichend ist, um die Veränderung in r praktisch unbedeutend zu machen. Zu diesem Zwecke sind eine Reihe Versuche mit einem ätherfreien Sol, dessen r bekannt ist, vorgenommen worden. Dem Sol wurden variierende Mengen Alkohol und 1 ccm Aether (vor dem HAuCl_4 -Zusatz und der Reduktion) hinzugesetzt. Die Tabelle II zeigt die Ergebnisse.

Tabelle II.

Sol A. In 100 Proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentations-temperatur 14° .

14 Tage (siehe Tab. I Serie 3) nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 155 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herauspipettiert, a ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzugesetzt, dann 1 ccm Aether, g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus 5 ccm genommen, g_1 mg Au herausreduziert. Darnach Sedimentation.

| a ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzu- gesetzt | g mg Au heraus- reduziert | g_1 mg Au heraus- reduziert | Prozent $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei der Sedi- mentation | $\sqrt{100} \eta$ be- rechnet | 1 mm sedimen- tierte Strecke | h Stunden Sedimen- tations- zeit | $r \mu\mu$ Teil- chen Radius berechnet | t Tage Alter des Sols |
|---|---------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| 1 | 4,8 | 9,6 | 0,4 | 1,09 | 14 | 19 | 9,0 | 14 |
| 2 | 4,8 | 9,6 | 0,6 | 1,10 | 16 | 19 | 9,7 | 14 |
| 4 | 4,8 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 15 | 19 | 9,4 | 14 |
| 4 | 4,8 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 14 | 19 | 9,1 | 14 |
| 4 | 4,8 | 9,6 | 1,0 | 1,11 | 16 | 19 | 9,8 | 14 |

Im Durchschnitt wird $r = 9,4 \mu\mu$ mit größter Abweichung der einzelnen Bestimmungen $\pm 0,4 \mu\mu$ oder ± 4 Proz. In Tabelle I Serie 3 ist r am selben Tage für dasselbe Sol, aber ohne Zusatz von Aether bestimmt worden. Hier ist der Durchschnittswert $9,2 \mu\mu$. Der Aether bewirkt also eine Verschiebung desselben auf $0,2 \mu\mu$ oder 2 Proz., die gestattet werden kann.

Das Vorhandensein von Aether wirkt also nicht hindernd auf die Reduktion, und die Partikelgrößen können bestimmt werden, selbst wenn Aether zugegen ist.

Voraussichtlich genügen zwei Volum Alkohol (das eine Kubikzentimeter des Alkohols + 1 ccm zugesetzter Alkohol) pro Volum Aether, um eine

nennenswerte Koagulation zu hindern. Bei den folgenden Versuchen ist jedoch gewöhnlich eine etwas größere Menge Alkohol verwendet worden, nie unter dem vierfachen Volum des Aethers, um ganz sicher zu sein. Es ist ja wahrscheinlich, daß Sole mit größeren Partikeln als das oben erwähnte sich beim Ueberführen in wässriges Milieu mehr sensibel als dieses verhalten.

Man beachte, daß die Sedimentation bei den obigen Versuchen in völlig geschlossenen Gefäßen mit eingeschliffenen Glaspfropfen vorgenommen ist. Dies erwies sich als durchaus notwendig. Schon kleine Mengen Aether bewirken, daß die Sedimentation nicht stattfinden kann, wenn offene Gefäße, nur mit einer Glasplatte bedeckt, gebraucht werden. Dieses ist

Tabelle III.

| Vor der Reduktion hinzugesetzt | | Sedimentation in | |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| ccm Aether | gel. in ccm C_2H_5OH | a) nur zugedeckten Gefäßen | b) ganz geschlossenen Gefäßen |
| 1,0 | 3,0 | Sedimentierte nicht in 20 Stunden. | — |
| 0,5 | 1,5 | Sedimentierte nicht in 20 Stunden. | Sediment. 15 mm in 19 Stunden. |
| 0,25 | 0,75 | Sedimentierte nicht in 20 Stunden. | — |
| 0 | 0 | Sediment. 17,5 mm in 20 Stunden. | Sediment. 15 mm in 19 Stunden. |

a) und b) können nicht miteinander verglichen werden. Die Versuche sind an verschiedenen Tagen vorgenommen.

auf die Verdampfung des Aethers und dadurch hervorgerufenen Strömungen in der Flüssigkeit zurückzuführen, und hat mit dem Reduktionsprozeß selbst nichts zu tun. Letzteres kann dadurch gezeigt werden, wenn zu einem Sol, welches schon reduziert und aus einem ätherfreien Platinsol gewonnen ist, Aether zugesetzt wird. Es wurde z. B. 0,5 ccm Aether (in 1,5 ccm

Alkohol aufgelöst) zugesetzt, und das Sol sedimentierte nicht, während ein genau ebenso hergestelltes Sol ohne Aetherzusatz normal sedimentierte. Daß selbst kleine Mengen Aether eine Rolle spielen, zeigen folgende Versuche (in Tabelle III zusammengestellt), wo jedoch der Aether vor dem Zusatz der $H Au Cl_4$ -Lösung hinzugegeben wurde.

Also scheint schon ein Gehalt von 0,5 Proz. Aether eine reguläre Sedimentation ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit geschlossenen Gefäßen unmöglich zu machen.

2. Bestimmung von Partikelgrößen in demselben Sol zu verschiedenen Zeiten¹⁰⁾.

Die Untersuchung ist vorgenommen worden mit zwei Solen, Sol A und Sol B, in absolutem

¹⁰⁾ Bestimmungen von Partikelgrößen bei anderen Metallorganosolen sind von G. Börjeson gleichzeitig vorgenommen worden, vgl. Börjeson, Researches on the Electric Synthesis of Colloids, Diss. (Upsala 1921).

Tabelle IV.

Sol A. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 155 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herausgenommen, und im übrigen wie in Tab. I Serie 2 vorgegangen. Für $t = 13$ und $t = 14$ ist der Durchschnittswert der dort angegebenen Versuche aufgezeichnet.

Serie 2.

3 Tage nach der Zerstäubung wurde ein verdünntes Sol aus 1 Teil Sol A und a) 4 Teile C_2H_5OH , b) 9 Teile C_2H_5OH hergestellt. t Tage nach der Zerstäubung wurde t ccm aus dem verdünnten Sole, d. i. a) $p = 31 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, b) $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt herauspipettiert und g mg Au herausreduziert. Danach Sedimentation.

Sol B. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 33,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

2 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm von Sol B herausgenommen ($p = 335 \cdot 10^{-3}$ mg Pt), g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus wurde 5 ccm genommen, g_1 mg Au herausreduziert. Dann Sedimentation.

Serie 2.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol B mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. Hieraus wurde 1 ccm genommen ($p = 33,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt), g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Sol C. In einer Mischung von 50 Proz. Aether und 50 Proz. C_2H_5OH zerstäubt.

Pt-Konz. 24,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol C mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. Hiervon wurde 1 ccm ($p = 24,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, g mg Au herausreduziert, dann Sedimentation.

Sol D. In einer Mischung von 77 Proz. Aether und 23 Proz. C_2H_5OH zerstäubt.

Pt-Konz. 32,0 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

Kurze Zeit nach dem Schluß der Zerstäubung wurde 1 ccm Sol D ($p = 320 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, 4 ccm C_2H_5OH zugesetzt, und g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hier- von wurde 5 ccm genommen, g_1 mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Serie 2.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm Sol D ($p = 320 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, 4 ccm C_2H_5OH zugesetzt, g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Tabelle IV.

| Sol | g mg Au heraus- reduziert | g ₁ mg Au heraus- reduziert | Prozent C ₂ H ₅ OH bei der Sedi- mentation | $\sqrt{100 \eta}$ be- rechnet | 1 mm sedimen- tierte Strecke | h Std. Sedimen- tations- zeit | r $\mu\mu$ Teil- chen Radius berechnet | t Tage Alter des Sols | Anmerkung |
|------|---------------------------------|--|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------------|---------------------|
| A 1 | 10,3 | 10,3 | 0,2 | 1,09 | 10 | 20,5 | 7,1 | 4 | |
| A 1 | — | — | — | — | — | — | 7,5 | 13 | Siehe Tab. I S. 2 |
| A 1 | — | — | — | — | — | — | 9,2 | 14 | Siehe Tab. I S. 2 |
| A 2a | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 7 | 20,5 | 8,1 | 4 | |
| A 2a | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 9 | 20,5 | 9,1 | 6 | Siehe Tab. I S. 1 a |
| A 2a | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 16 | 21 | 12,0 | 10 | |
| A 2b | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 13 | 21 | 8,6 | 5 | |
| A 2b | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 14 | 20,5 | 9,0 | 6 | Siehe Tab. I S. 1 b |
| A 2b | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 16 | 19 | 9,9 | 7 | |
| A 2b | 10,3 | — | 2,0 | 1,14 | 11 | 21 | 7,8? | 10 | |
| B 1 | 7,9 | 7,9 | 0,2 | 1,09 | 10 | 22 | 9,5 | 2 | |
| B 2 | 9,7 | — | 2,0 | 1,14 | 10 | 19 | 10,4 | 3 | |
| B 2 | 9,7 | — | 2,0 | 1,14 | 14 | 19 | 12,3 | 5 | |
| B 2 | 9,7 | — | 2,0 | 1,14 | 14 | 19,5 | 12,2 | 9 | |
| B 2 | 9,7 | — | 2,0 | 1,14 | 17 | 20 | 13,2 | 15 | |
| C | 9,7 | — | 1,9 | 1,14 | 14 | 21 | 10,7 | 1 | |
| C | 9,7 | — | 1,9 | 1,14 | 18 | 19 | 12,6 | 3 | |
| D 1 | 5,1 | 10,2 | 0,8 | 1,09 | 26 | 18,5 | 15,6 | 0 | |
| D 2 | 10,2 | — | 8,4 | 1,30 | 5 | 21,5 | 16,4 | 2 | |
| D 2 | 10,2 | — | 8,4 | 1,30 | 21 | 43 | 23,5 | 6 | |

Sol D war nach ca. 14 Tagen vollständig koaguliert.

Alkohol zerstäubt und mit zwei Solen in einer Mischung von Aether und Alkohol zerstäubt, Sol C in 50 Proz. Aether und Sol D in 77 Proz. Aether. Die Resultate sind aus Tabelle IV ersichtlich.

Von einem Werte abgesehen, wächst r, die durchschnittliche Partikelgröße, mit der Zeit. Dies kann auf zweierlei Weise gedeutet werden. Man könnte annehmen, daß das angewandte Keimsol anfänglich Partikel von verschiedenen Dimensionen enthielt, wodurch die großen aber nicht die kleinen im Laufe der Zeit sedimentieren. Wird stets aus dem oberen Teil der Flüssigkeit herausgenommen, so nimmt die Anzahl der Platinkeime mit der Zeit stets ab; dies wird eine illusorische Vergrößerung des berechneten Wertes von r bewirken, wenn man immer mit der ursprünglichen Platinkonzentration rechnet (welches leicht ersichtlich ist). Aber diese Annahme ist unwahrscheinlich, weil jedes Sol, ehe etwas herausgenommen, ein wenig durchgerührt wurde. Man wird besser annehmen können, daß Partikel in Uebereinstimmung mit v. Smoluchowski's¹¹⁾ Koagulationstheorie zu doppelten, dreifachen usw. zusammentreten. Die Anzahl der vergoldeten

Partikel pro Volumeinheit wird hiernach mit der Zeit tatsächlich geringer, welches einem größeren durchschnittlichen r entspricht. Die Zunahme des r muß deshalb als ein Ausdruck für faktische Veränderungen in dem Sole zwischen den verschiedenen Bestimmungen angesehen werden, also ein Ausdruck für eine spontane Koagulation.

The Svedberg¹²⁾ zeigte bei seinen Messungen der kritischen Temperatur, daß eine Vergrößerung der Aetherkonzentration in koagulierender Richtung wirkte. Diesbezüglich kann man erwarten, daß die Partikelgröße schneller zunimmt, wenn man einem Sol Aether zusetzt; gleichfalls, daß die Teilchengröße langsamer zunimmt, wenn ein ätherhaltiges Sol mit Alkohol verdünnt wird. Daraufhin sind einige Versuche vorgenommen worden, siehe Tabelle V.

Die Ergebnisse sind mit den Werten der ursprünglichen Sole verglichen worden. Man sieht, wie erwartet, daß r da am schnellsten wächst, wo die Aetherkonzentration am größten ist.

In Fig. 1 sind die Werte der Tabellen IV und V eingezeichnet. Der Wert 7,8 $\mu\mu$ für Sol A nach zehn Tagen weicht so viel von den übrigen ab,

¹¹⁾ M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 17, 585 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917).

¹²⁾ The Svedberg, loc. cit.

Tabelle V.

Sol B. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 35,5 mg pro 100 ccm. Sedimentations-temperatur 14° .

2 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol B 1 Teil Aether zugesetzt. t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 167,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) dieses ätherischen Sols mit 4 ccm C_2H_5OH verdünnt, und hiervon wieder 1 ccm ($p = 33,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Sol C. In einer Mischung von 50 Proz. Aether und 50 Proz. C_2H_5OH zerstäubt.

Pt-Konz. 24,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14° .

1 Tag nach der Zerstäubung wurde 1 Teil von Sol C mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. 3 Tage nach der Zerstäubung wurde aus dieser fünfprozentigen Aetherlösung 1 ccm ($p = 24,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) genommen, g mg Au herausreduziert, danach sedimentiert.

| Sol | g mg | Prozent C_2H_5OH | $\sqrt{100 \eta}$ | 1 mm | h St. | $r \mu\mu$ | t Tage | Anmerkung |
|-----|------|-----------------------|-------------------|------|-------|------------|--------|------------------|
| B | 9,7 | 1,8 | 1,14 | 15 | 19 | 12,9 | 3 | Siehe Tabelle IV |
| B | 9,7 | 1,8 | 1,14 | 22 | 19 | 15,4 | 5 | „ „ IV |
| C | 9,7 | 1,9 | 1,14 | 15 | 19 | 11,6 | 3 | „ „ IV |

Vergleichung mit gleichzeitigen Bestimmungen des r bei dem ursprünglichen Sol.

| Alter in Tagen | | | | | 2 | 3 | 5 |
|---------------------------|----------------|---|---|---|----------|------|------|
| Sol B ursprünglich | 0 Proz. Aether | . | . | . | 9,5 | 10,4 | 12,3 |
| Sol B mit Aether verdünnt | 50 „ „ | . | . | . | verdünnt | 12,9 | 15,4 |

| Alter in Tagen | | | | | 1 | 3 |
|-------------------------------|-----------------|---|---|---|----------|------|
| Sol C mit C_2H_5OH verdünnt | 50 Proz. Aether | . | . | . | verdünnt | 11,6 |
| Sol C ursprünglich | 50 „ „ | . | . | . | 10,7 | 12,6 |

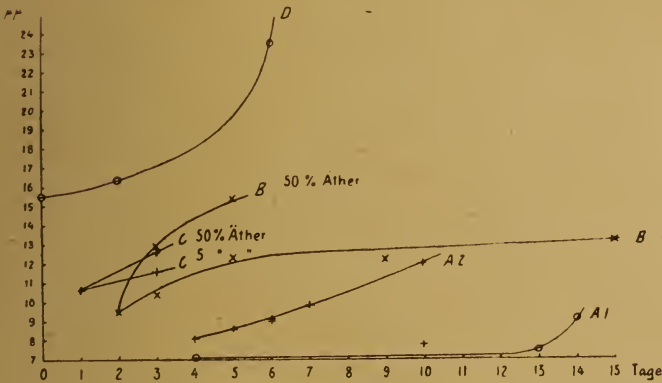


Fig. 1

daß er für falsch angenommen werden muß, aus welchem Grunde, ist unbekannt. Es ist ferner nicht untersucht worden, weshalb r des ursprünglichen Sols A so abweichend von dem r der verdünnten Sole A wächst. Im übrigen folgen die Punkte der bestimmten Werte dem Gesetze, daß die Teilchengröße mit der Zeit — obgleich unregelmäßig und für die verschiedenen Sole verschiedenartig — wächst, und daß eine Vergrößerung des Aethergehalts dieses Wachsen beschleunigt.

Aus der Figur ergibt sich weiter, daß die Kurven der verschiedenen Sole um so höher liegen, je größer der Aethergehalt während der Zerstäubung war. (In dieser Beziehung können nur die Sole A, C und D verglichen werden, nur diese sind unter genau denselben Bedingungen hergestellt worden.) Dies kann darauf hindeuten, daß r — gleich nach der Zerstäubung gemessen — für den größeren Aethergehalt größer ist. Die Versuche

der Tabelle VI zeigen die Richtigkeit dieser Annahme.

Die koagulierende Wirkung des Aethers scheint sich also auch während der Zeit der Zerstäubung geltend zu machen, obwohl hier außerdem übrige Faktoren einspielen können, was jedoch nicht untersucht ist.

Die bis jetzt vorgeführten Versuche sind ganz orientierender Art. Ein wichtiger Faktor für die spontane Koagulation wie die Platin-konzentration ist nicht beachtet worden. Die vorgenommenen Bestimmungen geben in keiner

Tabelle VI.

Sol E. In einer Mischung von 77 Proz. Aether und 23 Proz. C_2H_5OH zerstäubt.

Pt-Konz. 29,0 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 15° .

Unmittelbar nach Beendigung der Zerstäubung wurde 0,5 ccm ($p = 145 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) bei einer Temperatur $\tau^{\circ}C$ herausgenommen, 2 ccm C_2H_5OH hinzugegeben, 10,2 mg Au herausreduziert, nachher Sedimentation.

Sol F. In 77 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 36,0 mg pro 100 ccm.

Versuch wie bei Sol E.

Sol G. In 84,6 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 28,0 mg pro 100 ccm.

Versuch wie bei Sol E, jedoch 1 ccm ($p = 280 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen und 4 ccm C_2H_5OH hinzugegeben.

Sol H. In 98,4 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 16,5 mg pro 100 ccm.

Versuch wie bei Sol G.

| Sol | In Proz. Aether zerstäubt | $\tau^{\circ}C$ Temperatur bei der Zerstäubung | Proz. C_2H_5OH | $\sqrt{100 \eta}$ | 1 mm | h St. | $r \mu\mu$ |
|-----|---------------------------|---|---------------------|-------------------|------|-------|------------|
| E | 77,0 | 77 | 4,2 | 1,19 | 4 | 19,5 | 11,0 |
| F | 77,0 | 80 | 4,2 | 1,19 | 4 | 19,5 | 11,9 |
| G | 84,6 | 80 | 8,4 | 1,30 | 5 | 19 | 16,7 |
| H | 98,4 | 80 | 8,0 | 1,29 | 17 | 22,5 | 23,7 |

Hinsicht Präzisionswerte. Wegen einer Anzahl größerer Schwierigkeiten — u. a. mit dem angewendeten Wasser — brachten mehrere angefangene Versuche kein Resultat. Die Zahl der Observationen war deshalb viel zu gering, um alle Zufälligkeiten, die bei derartigen Versuchen unvermeidlich sind, eliminieren zu können. Vor allem sind außerdem die Zahlenergebnisse darum unsicher, weil es selten gelang, Versuche mit verschiedenen Mengen Platin für eine und dieselbe Bestimmung vorzunehmen. Die Resultate weisen viele Lücken auf und bringen nicht die geplante Beweisführung, welche beabsichtigt war. Aber selbst wenn die einzelnen Werte mit großen Fehlern behaftet sind, zeigen sie doch zusammengenommen eine deutliche Tendenz, die wohl schwer als zufällig angesehen werden kann: Die Sole ändern sich mit der Zeit im Sinne einer Koagulation, und eine Vergrößerung des Aethergehalts beschleunigt diese spontane Koagulation.

3. Die Temperatur.

Svedberg¹³⁾ erwähnt, daß ein Alkohol-Aethersol oft koaguliert, wenn die Temperatur erhöht wird. Es ist deshalb zu erwarten, in allen diesbezüglichen Solen einen stets zunehmenden Wert für r zu finden, wenn man, während die Temperatur steigt, von Zeit zu Zeit Proben herausnimmt. Daraufhin sind einige orientierende Versuche mit Solen bei ca. $\div 80^{\circ}$ dargestellt und mit nachfolgender Erhöhung

der Temperatur vorgenommen worden. Die Tabelle VII ergibt die Resultate.

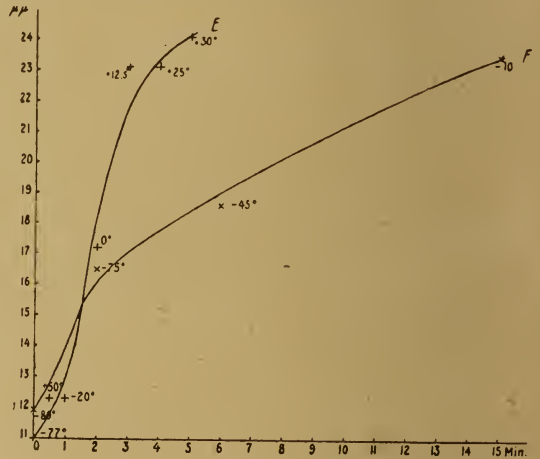


Fig. 2

Die Werte aus Tabelle VII sind in Fig. 2 eingezeichnet, und man sieht, daß unsere Annahme bestätigt ist. Die erhaltenen Zahlenwerte geben allerdings für r bei den angegebenen Temperaturen keinen völlig richtigen Ausdruck. Hierzu sind ganz besondere Vorsichtsmaßregeln, die nicht beachtet worden sind, erforderlich. So wird sich z. B. das Sol wahrscheinlich beim Herauspipettieren und beim Ueberführen in den Alkohol, welcher Zimmertemperatur hat, etwas verändern. Die Werte sind außerdem ungenau, weil nur 0,5 ccm herausgenommen ist. Aber an dem Hauptresultat, daß r mit Zeit und Temperatur wächst, kann wohl kaum gezweifelt werden.

¹³⁾ The Svedberg, loc. cit.

Tabelle VII.

Sol E. In 77 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 29,0 mg pro 100 ccm. Sedimentations-temperatur 15°.

Bei den ungefähren Zeiten t Minuten nach Beendigung der Zerstäubung wurde 0,5 ccm Sol E ($p = 145 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, 2 ccm C_2H_5OH hinzugefügt, 10,2 mg Au herausreduziert, darnach Sedimentation in 4,2 Proz. C_2H_5OH , welches bei $15^\circ \sqrt{100 \eta} = 1,19$ entspricht.

Nach der Zerstäubung, welche bei ca. -80° geschah, wurde die Temperatur dadurch gesteigert, daß das Zerstäubungsgefäß von Wasser mit wechselnder Temperatur umgeben wurde. Die Temperatur $\tau^\circ C$ des Sols bei der Zeit t ist in der Tabelle wiedergegeben.

Sol F. In 77 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 36,0 mg pro 100 ccm.

Die Versuche wie bei Sol E angegeben, jedoch wurde die Temperatur dadurch erhöht, daß das Zerstäubungsgefäß aus der Kältemischung genommen und der Zimmerluft überlassen wurde.

| Sol | Herauspipettiert bei $\tau^\circ C$ | Alter t Min. beim Herauspipettieren | 1 mm | h St. | $r \mu\mu$ |
|-----|-------------------------------------|---------------------------------------|------|-------|------------|
| E | — 77 | 0 | 4 | 19,5 | 11,0 |
| | — 50 | 0,5 | 5 | 19,5 | 12,3 |
| | — 20 | 1 | 5 | 19,5 | 12,3 |
| | 0 | 2 | 10 | 19,5 | 17,2 |
| | 12,5 | 3 | 18 | 19,5 | 23,1 |
| | 25 | 4 | 18 | 19,5 | 23,1 |
| | 30 | 5 | 19 | 19,5 | 24,1 |
| F | — 80 | 0 | 5 | 19 | 11,9 |
| | — 75 | 2 | 8 | 19 | 16,5 |
| | — 45 | 6 | 10 | 19 | 18,6 |
| | — 10 | 15 | 16 | 19 | 23,5 |

Bei näherer Betrachtung der beiden Kurven sieht man, daß sie einen ganz verschiedenen Verlauf haben, der nicht allein auf die Ungenauigkeiten der Versuche zurückzuführen ist. Der einzige experimentelle Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen ist, daß die Temperaturerhöhung der Sole abweichend vorgenommen ist, im ersten Falle (Sol E) schnell, im andern (Sol F) langsam. Man muß also annehmen, daß nicht die Temperatur allein für r definierend ist, denn dann würde in beiden Fällen bei derselben Temperatur dasselbe r unabhängig von der Art der Temperaturerhöhung gefunden werden. Bei den Versuchen hingegen ist gefunden:

Für dieselbe Temperatur ergibt sich ein größeres r bei demjenigen Sol, dessen Alter (vom Anfang der Temperaturerhöhung gerechnet) am höchsten ist.

Zur selben Zeit ist das r am größten bei demjenigen Sol, dessen Temperatur am höchsten ist.

Also: Außer der Temperatur ist auch die Zeit — das Alter des Kolloids — für den inneren Zustand eines Sols von Bedeutung.

[Anscheinend sind diese beiden ersten Regeln nicht übereinstimmend mit dem ersten Teil der Kurven, wo die Kurve F oberhalb der Kurve E liegt. Man muß aber in Betracht

ziehen, daß der Anfangswert von r in den beiden Fällen verschieden ist; dieses ist dadurch begründet, daß die Konzentrationsbestimmungen für die zwei Sole ein verschiedenes Resultat ergeben haben. Die Konzentrationsbestimmung ist indessen mit großer Ungenauigkeit behaftet (siehe Abschnitt 4); voraussichtlich ist deshalb die Reproduktion eines Zerstäubens unter genau denselben Bedingungen mit weniger Unsicherheit verbunden. Darum ist es in einem Fall wie diesem besser anzunehmen, daß die Konzentration beider Sole praktisch dieselbe ist, und damit auch die Teilchengröße beim Anfang eines Versuches. Die Form der Kurven wird dadurch nicht verändert, aber die Anfangspunkte werden zusammenfallen, und das obengenannte wird besser einleuchten.]

Diese rein orientierenden Messungen von r zeigen also in die Richtung, daß diese Sole langsamer oder schneller zur Koagulation wandern, je nachdem die Wanderung bei niedriger oder höherer Temperatur geschieht. Also: Man kann auch hier von einer spontanen Koagulation reden, deren Geschwindigkeit jedoch abnehmen muß, wenn die Temperatur niedriger wird,

Wir haben hier Teilchengrößemessungen benutzt, um die Wirkung der koagulierenden

Faktoren zu untersuchen. Man kann natürlich auch für denselben Zweck die kritische Temperatur messen. Ist ebenerwähntes richtig, so dürfte man erwarten, daß die kritische Temperatur nicht konstant ist, sondern davon abhängt, auf welche Weise die Erhöhung der Temperatur stattfindet, d. h. unter welchen Temperaturen der Weg zur vollständigen Koagulation geht.

4. Beobachtungen der „kritischen“ Temperatur.

Um diese Sache zu erörtern, sind eine Reihe Bestimmungen der kritischen Temperatur an Solen, welche in kurzer Zeit leicht zur Koagulation gebracht werden können, vorgenommen worden. Die Versuche sind folgendermaßen ausgeführt.

Zerstäubung. Die Sole sind alle nach Svedberg's¹⁴⁾ elektrischer Kolloidsynthese mit oszillatorischen Entladungen dargestellt worden. Die Anordnung ist im Wesentlichen dieselbe wie von Svedberg¹⁵⁾ früher beschrieben. Alle bestimmenden Daten sind bei allen Zerstäubungen möglichst unverändert gehalten worden. Die Kapazität des Entladungskreises war $3,2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad, Selbstinduktion und Ohm'schen Widerstand praktisch = 0, die effektive Stromstärke = 1,0 Ampère, Funkenlänge = ca. 0,08 mm, Volum der Flüssigkeit 60 ccm. Die einzigen veränderten Größen waren Aethergehalt (der Alkohol-Aether-Mischung) und Zerstäubungszeit. Das Zerstäubungsgefäß war während der Zerstäubung stets von einem Mantel mit einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether umgeben, wodurch die Zerstäubung bei ungefähr -80° vor sich gehen konnte. Um zu verhindern, daß der Wasserdampf aus der Luft in das Zerstäubungsgefäß eindringen konnte, wurde es vor, während und nach der Zerstäubung möglichst gut mit Watte gedichtet.

Konzentrationsbestimmung. Unmittelbar nachdem die Zerstäubung beendet war, wurden 25 ccm für die Konzentrationsbestimmung herauspipettiert und in einen gewogenen Tiegel gegeben. Dieser wird zur Verflüchtigung der Flüssigkeit im Luftbad erhitzt. Darauf wird das Residuum sehr vorsichtig geglüht, denn die bei der Zerstäubung gebildeten Teerstoffe verursachen während der Destruktion kleine Explosionen. Der Rückstand von Platin betrug 2—7 mg.

Bestimmung der Koagulations-temperatur. 9 Minuten nach Beendigung des Zerstäubens wurde das Zerstäubungsgefäß aus der Kältemischung herausgenommen und in ein Bad von Alkohol oder Wasser hineingetaucht. Die Temperatur des Bades beim Eintauchen wurde in den verschiedenen Versuchen variiert (z. B. für die niedrigen Temperaturen mittelst Alkohol durch feste Kohlensäure). Da das Flüssigkeitsvolum im Bade gegen 2 Liter betrug, war die Temperaturniedrigung während eines Versuches sehr klein, gewöhnlich nur ein Paar Grade. In einigen Fällen wurde als Bad nur Luft von Zimmertemperatur angewendet. — Das Zerstäubungsgefäß wurde im Bade in einer schrägen Stellung angebracht, aber so flach wie möglich. Unter demselben befand sich eine kleine elektrische Lampe, damit Veränderungen im Sol leicht zu sehen waren. Es wurde stets langsam mit einem Toluolthermometer umgerührt. In dem Augenblick der Koagulation wurde das Thermometer abgelesen, und die Zeit vom Eintauchen an gerechnet mit Hilfe einer gewöhnlichen Stoppuhr observiert.

Wenn die Temperatur durch Alkohol- oder Wasserbad erhöht wird, findet die sichtbare Koagulation rein momentan statt. Dies ist nicht bei der langsamen Temperatursteigerung im Luftbade der Fall; hier kann deutlich eine allmähliche Koagulation von kleineren zu größeren Komplexen wahrgenommen werden. Eingenaue Koagulationspunkt kann deshalb bei dieser makroskopischen Methode nicht angegeben werden, die Beobachtungen gelten deswegen der ersten Andeutung zur Koagulation. Die Resultate finden sich in Tabelle VIII zusammengestellt,

Bei Nr. 1—23 ist käuflicher Aether pro narcosi angewendet. Dieser ist voraussichtlich schwach wasserhaltig, und daher können die Resultate nicht mit Nr. 24—34 verglichen werden, wo der Aether absolut wasserfrei ist, über Natrium destilliert.

Bei Nr. 1, 4 und 6—12 ist die Platinkonzentration nicht direkt bestimmt worden, weil man voraussetzen kann, daß Zerstäubungen mit gleichem Erfolge reproduziert werden können. Hiervon bekommt man einen Eindruck, wenn man die folgende Tabelle IX betrachtet, diese enthält ein Verzeichnis über sämtliche Zerstäubungen, bei denen eine Konzentrationsbestimmung vorgenommen worden ist.

Wenn man sich dessen erinnert, daß nur 2—7 mg Platin eingewogen wurden und übrige Versuchsfehler gerade bei dieser Bestimmung

¹⁴⁾ The Svedberg, loc. cit.

¹⁵⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 2, 142 (1907/1908).

Tabelle VIII.

A. Versuche, wo Aether pro narcosi verwendet wurde.

| Sol | In Proz. Aether zerstäubt | Pt-Konz. mg pro 100 ccm gewogen | Pt-Konz. mg pro 100 ccm berechnet*) | Zerstäu- bungs- zeit Min. | Zerstäu- bungs- tempera- tur °C | Temperatur- steige- rungs- bad | Tempe- ratur des Bades °C | Koag.- Tempe- ratur °C | Alter bei der Koag. vom Anfang der Tempe- ratur- erhöhung Sek. | Durchschn.- Geschwin- digkeit der Temperatur- steigerung $\frac{\Delta \tau}{\Delta t} \cdot C$ | Durchschn.- Aufenthalts- dauer im Temperatur- Intervall $\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ Sek. |
|-------------------|---------------------------------|--|--|------------------------------------|--|---|------------------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| 1 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | Wasser | 37 | — 10 | 67 | 1,04 | 0,96 |
| 2 a ₁ | 96,9 | 20,0 | 19,8 | 15 | 80 | „ | 33 | — 15 | 76 | 0,85 | 1,18 |
| 3 a ₁ | 96,9 | 18,0 | 19,8 | 15 | 75 | „ | 27 | — 17 | 72 | 0,80 | 1,25 |
| 4 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | Alkohol | 15 | — 21 | 90 | 0,65 | 1,54 |
| 5 a ₁ | 96,9 | 18,0 | 19,8 | 15 | 80 | Wasser | 0 | — 24 | 81 | 0,69 | 1,45 |
| 6 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | „ | 0 | — 25 | 98 | 0,62 | 1,61 |
| 7 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | Alkohol | 2 | — 29 | 95 | 0,54 | 1,85 |
| 8 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | „ | — 33 | — 45 | 197 | 0,18 | 5,62 |
| 9 a ₁ | 96,9 | — | 19,8 | 15 | 80 | Luft | 16 | — 47 | 305 | 0,11 | 9,26 |
| 10 a ₂ | 96,9 | — | 13,2 | 10 | 80 | Alkohol | 13 | — 16 | 120 | 0,53 | 1,89 |
| 11 a ₂ | 96,9 | — | 13,2 | 10 | 79 | „ | — 10 | — 30 | 150 | 0,33 | 3,30 |
| 12 a ₂ | 96,9 | — | 13,2 | 10 | 79 | Luft | 16 | — 45 | 322 | 0,11 | 9,50 |
| 13 b ₁ | 92,3 | 28,4 | 28,9 | 15 | 79 | Wasser | 33 | + 7 | 78 | 1,10 | 0,91 |
| 14 b ₁ | 92,3 | 28,4 | 28,9 | 15 | 78 | „ | 0 | — 14 | 108 | 0,59 | 1,69 |
| 15 b ₁ | 92,3 | 30,0 | 28,9 | 15 | 79 | Luft | 16 | — 32 | 518 | 0,09 | 11,1 |
| 16 b ₂ | 92,3 | 20,4 | 20,9 | 10 | 78 | Wasser | 36 | + 21 | 120 | 0,82 | 1,22 |
| 17 b ₂ | 92,3 | 20,8 | 20,9 | 10 | 78 | „ | 0 | — 6 | 185 | 0,39 | 2,56 |
| 18 b ₂ | 92,3 | 21,4 | 20,9 | 10 | 79 | Luft | 16 | — 32 | 480 | 0,10 | 10,0 |
| 19 c | 97,9 | 13,6 | 17,5 | 15 | 78 | Wasser | 34 | — 23 | 43 | 1,28 | 0,78 |
| 20 c | 97,9 | 17,2 | 17,5 | 15 | 78 | „ | 0 | — 35 | 50 | 0,86 | 1,16 |
| 21 c | 97,9 | 21,6 | 17,5 | 15 | 77 | Luft | 16 | — 73 | 60 | 0,07 | 14,9 |
| 22 d | 84,6 | 33,0 | 31,4 | 15 | 80 | Wasser | 16 | + 1 | 181 | 0,45 | 2,22 |
| 23 d | 84,6 | 34,0 | 31,4 | 15 | 80 | Luft | 16 | — 25 | 645 | 0,09 | 11,7 |

B. Versuche, wo Aether über Natrium destilliert verwendet wurde.

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|-----|----|---------|------|------|-----|------|------|
| 24 e ₁ | 92,3 | 24,4 | 23,9 | 15 | 76 | Wasser | 0 | — 26 | 72 | 0,69 | 1,45 |
| 25 e ₁ | 92,3 | — | 23,9 | 15 | 78 | „ | 15 | — 26 | 75 | 0,69 | 1,45 |
| 26 e ₁ | 92,3 | 22,8 | 23,9 | 15 | 79 | Alkohol | — 11 | — 35 | 140 | 0,31 | 3,22 |
| 27 e ₁ | 92,3 | 24,4 | 23,9 | 15 | 76 | Luft | 16 | — 58 | 180 | 0,10 | 10,0 |
| 28 e ₂ | 92,3 | 16,8 | 16,8 | 10 | 77 | Wasser | 15 | — 14 | 95 | 0,66 | 1,52 |
| 29 e ₂ | 92,3 | 16,4 | 16,8 | 10 | 77 | Alkohol | — 8 | — 27 | 175 | 0,29 | 3,45 |
| 30 e ₂ | 92,3 | 17,2 | 16,8 | 10 | 78 | Luft | 16 | — 49 | 275 | 0,11 | 9,5 |
| 31 e ₃ | 92,3 | 13,2 | 14,1 | 7,5 | 77 | Wasser | 15 | + 2 | 175 | 0,45 | 2,22 |
| 32 e ₃ | 92,3 | 14,4 | 14,1 | 7,5 | 76 | Alkohol | 0 | — 10 | 272 | 0,24 | 4,16 |
| 33 e ₃ | 92,3 | 14,8 | 14,1 | 7,5 | 76 | Luft | 16 | — 28 | 480 | 0,10 | 10,0 |
| 34 f | 95,4 | 23,2 | — | 15 | 78 | Wasser | 36 | — 35 | 38 | 1,13 | 0,89 |
| 35 g | 84,6 | 30,0 | — | 15 | 78 | „ | 38 | + 15 | 130 | 0,71 | 1,41 |

*) Unter der Rubrik: „Pt-Konz. berechnet“ sind die Durchschnittswerte, welche aus Tabelle IX ersichtlich sind, angegeben.

ziemlich groß sind, wird man verstehen, daß es gestattet sein muß — wie es im Folgenden getan wird — Sole zu vergleichen, welche in gleicher Zeit und im übrigen unter genau denselben Bedingungen zerstäubt sind, obschon die Konzentrationsbestimmungen ein etwas abweichendes Resultat ergaben. Die Platin-konzentration bei Nr. 1, 4, 6, 7, 8 und 9 ist hiernach auf 19,8 mg zu setzen, gleich dem Durchschnittswerte aller Zerstäubungen, in dem

betreffenden Aethergehalt während 15 Minuten vorgenommen.

In Tabelle IX befinden sich außerdem Bestimmungen von zerstäubter Masse während verschiedener Zeiten, aber sonst unter denselben Bedingungen erhalten. Die Angaben gelten besonders Solen mit 92,3 Proz. Aether. (Tab. IX B resp. VIII B), diese betreffend sind die Resultate aus Figur 3 ersichtlich.

Tabelle IX.

A. Versuche, wo Aether pro narcosi verwendet wurde.

| Sol Nr. | In Proz. Aether zer- stäubt | Zerst.- Zeit Min. | Pt - Konz, mg pro 100 cem gewogen | Pt - Konz, mg pro 100 cem im Durchschnitt | Anmerkung |
|------------|--------------------------------------|-------------------------|--|--|---|
| H | 98,4 | 15 | 16,5 | 16,0 | Die Elektroden hatten sich etwas verschoben |
| — | 98,4 | 15 | 15,5 | | |
| 19 | 97,9 | 15 | 13,6 | 17,5 | |
| 20 | 97,9 | 15 | 17,2 | | |
| 21 | 97,9 | 15 | 21,6 | | |
| 2 | 96,9 | 15 | 20,0 | 19,8 | |
| 3 | 96,9 | 15 | 18,0 | | |
| 5 | 96,9 | 15 | 18,0 | | |
| — | 96,9 | 15 | 21,0 | | |
| — | 96,9 | 15 | 22,0 | | |
| 13 | 92,3 | 15 | 28,4 | 28,9 | |
| 14 | 92,3 | 15 | 28,4 | | |
| 15 | 92,3 | 15 | 30,0 | | |
| 16 | 92,3 | 10 | 20,4 | 21,4 | |
| 17 | 92,3 | 10 | 20,8 | | |
| 18 | 92,3 | 10 | 21,4 | | |
| 22 | 86,4 | 15 | 33,0 | 31,4 | |
| 23 | 86,4 | 15 | 34,0 | | |
| G | 86,4 | 15 | 28,0 | | |
| — | 86,4 | 15 | 30,5 | | |
| D | 77,0 | 15 | 32,0 | 32,3 | |
| E | 77,0 | 15 | 36,0 | | |
| F | 77,0 | 15 | 29,0 | | |
| C | 50,0 | 15 | 24,5 | — | |
| A | 0,0 | 15 | 15,5 | — | |

B. Versuche, wo Aether über Natrium destilliert verwendet wurde.

Sol Nr. 24 – 33 siehe Tabelle VIII B, die sämtliche Zahlenwerte enthält.

— | 92,3 | 5 | 10,2 | — |

Mit dem Zeichen — ist angegeben, daß das betreffende Sol in dieser Arbeit nicht verwendet worden ist.

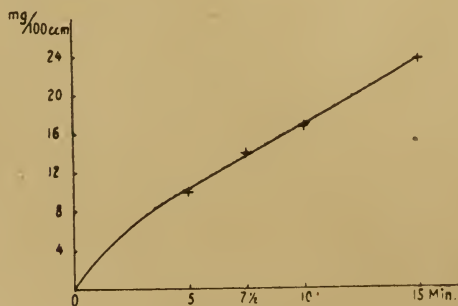


Fig. 3

Die Variation mit der Zeit ist also für diesen über Natrium destillierten Aether annähernd linear, wenn die Zeit nicht gar zu

kurz ist. Man muß daher die Konzentration der Zerstäubungen Nr. 10, 11 und 12 in Aether pro narcosi (während 10 Minuten) gleich zwei-drittel des obgenannten Durchschnittswertes $= \frac{2}{3} \cdot 19,8 \text{ mg} = 13,2 \text{ mg}$ setzen können. (Die

Relation 3:2 ist doch nicht ganz bei Nr. 13–15 im Vergleich zu Nr. 16 – 18 erfüllt).

In Nr. 19, 20, 21 waren die Platinelektroden etwas ungleichmäßig abgenutzt, der Wert dieser Versuche ist daher möglicherweise nicht so sehr groß.

Besprechung der Resultate. Die Tabelle VIII zeigt unmittelbar, daß die kritische Temperatur für miteinander zu vergleichende Sole (d. h. Sole, die unter scharf denselben Bedingungen dargestellt sind), nicht konstant ist, wie man früher annahm. Die Ursache dieses Ergebnisses muß in dem einzigen variierten Faktor bei den Versuchen gesehen werden, nämlich dem Charakter und der Temperatur des Erwärmungsbades, also der Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur des Sols zum Steigen gebracht wird. Diese Geschwindigkeit $\frac{d\Theta}{dt}$ (wo Θ die absolute Tempe-

ratur und t die Zeit ist), ist natürlich nicht ganz konstant während der Zeit, wo die Temperatur bis zum Koagulationspunkte steigt, sondern variiert gemäß Newton's Abkühlungsgesetz. Hier ist indessen eine bestimmte Zahl wünschenswert, welche die Temperatursteigerung jeder einzelnen beobachteten kritischen Temperatur charakterisieren kann. Man kann — um eine Uebersicht zu bekommen — den Durchschnittswert der verschiedenen Erwärmungsgeschwindigkeiten im Laufe der Versuchszeit t annähernd benutzen. Der Durchschnittswert wird

$$\frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{d\Theta}{dt} \right) \cdot dt = \frac{1}{t} \int_0^t d\Theta = \frac{1}{t} (\Theta_k - \Theta_0)$$

wo Θ_k die kritische Temperatur und Θ_0 die Eintauchtemperatur im Bade ist (absolut gerechnet). Die gesuchte Größe ist also die durchschnittliche Temperatursteigerung in der Zeiteinheit, in der Tabelle VIII unter $\frac{\Delta \tau}{\Delta t}$ wiedergegeben. (τ ist Temperatur in Graden C.) Wird diese als Abszisse benutzt, und ist die dazugehörige kritische Temperatur als Ordinate, so ergibt sich Fig. 4 u. 5.

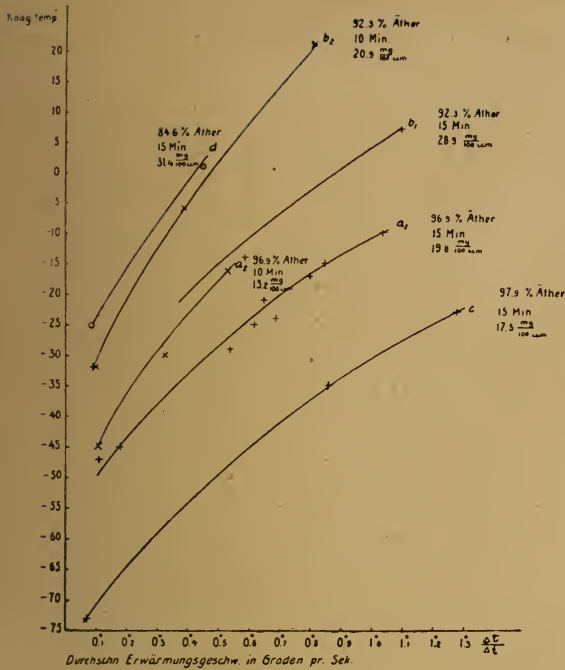


Fig. 4

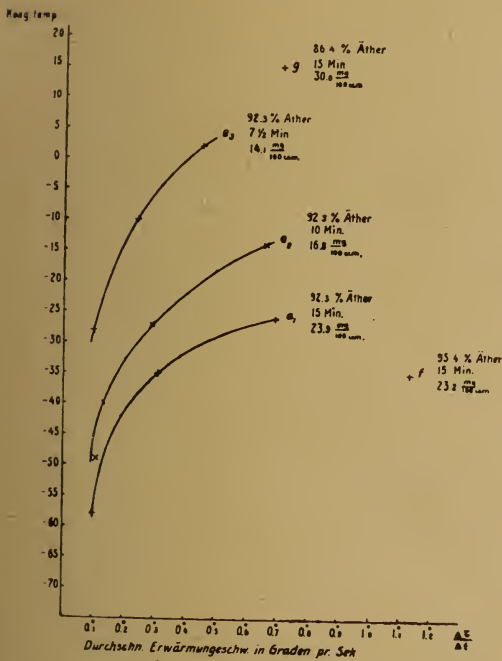


Fig. 5

In diesen Figuren tritt deutlich folgende Gesetzmäßigkeit hervor:

Je größer die Erwärmungsgeschwindigkeit, desto höher die kritische Temperatur.

Bei Betrachtung der Kurven darf man jedoch nicht vergessen, daß die angewendeten Abszissen durchaus keine homogene Charakteristik der verschiedenen Erwärmungen geben, denn liegt die kritische Temperatur derjenigen des Bades besonders nahe, so ist die Abszisse zu klein, ist die Koagulationstemperatur besonders weit von derjenigen des Bades entfernt, ist sie zu groß. Die Abweichung der Punkte von einer kontinuierlichen Kurve beruht deshalb nicht allein auf Versuchsfehlern. Diese können allerdings recht bedeutend sein, worüber die verschiedenen Versuche Nr. 1—9 Aufschluß geben können.

Da die Zeitdauer, um die spontane Koagulation zu Ende zu bringen, in den verschiedenen Versuchen so ganz verschieden ist, wird man verstehen, daß das Umrühren kein wesentlicher koagulierender Faktor ist. Wäre dieses der Fall, könnte man eine vollständige Koagulation nach ziemlich denselben Zeiten, von der Erwärmungsart unabhängig, erwarten.

Der reziproke Wert der durchschnittlichen Erwärmungsgeschwindigkeit wird $\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ oder die

durchschnittliche Zeit, welche das Sol gebraucht um um 1° erwärmt zu werden. Die Größe kann als ein annäherndes Maß angesehen werden für die durchschnittliche Zeitdauer der Aufenthalte des Sols bei jedem Temperaturintervall, während es gegen Koagulation wandert. Die Beziehung zwischen Koagulationstemperatur und „Aufenthaltszeit“ ist für einige der beobachteten Serien in Figur 6 und 7 dargestellt.

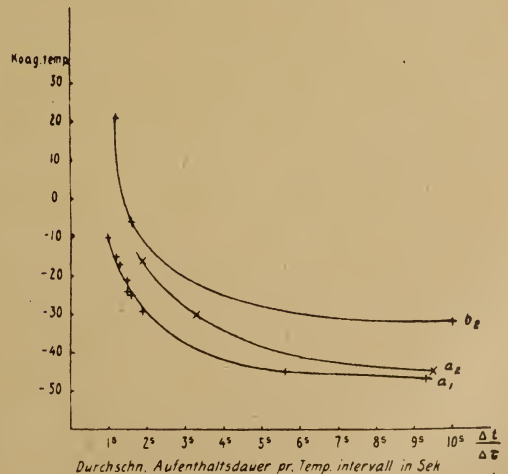


Fig. 6

Hieraus geht die letzterwähnte Gesetzmäßigkeit in einer anderen Weise hervor:

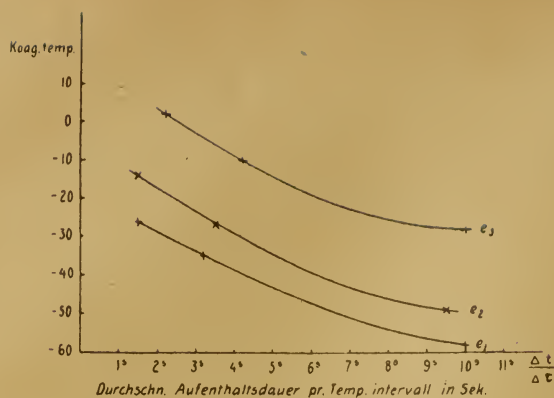


Fig. 7

Je niedriger die kritische Temperatur, desto längere durchschnittliche Aufenthaltszeit bei jedem Temperaturintervall.

Letzteres zwingt zur Annahme, daß die niedrigeren Temperaturen pro Zeiteinheit weniger zur Koagulation „beitragen“ als die höheren.

Von dem Standpunkt der oben dargebotenen Auffassung aus betrachtet, daß die diesbezüglichen Sole, selbst bei konstanter Temperatur, stets gegen Koagulation wandern — also die spontane Koagulation — wird man darauf gebracht, daß die Geschwindigkeit der spontanen Koagulation von der Temperatur abhängt, indem niedrigere Temperaturen eine geringere Geschwindigkeit bedingen.

Der wenig scharf definierte Koagulationspunkt bei der langsamen Erwärmung im Luftbade ist gerade eine sichtbare Übereinstimmung mit dieser Gesetzmäßigkeit.

Die Zeit von der Darstellung eines Sols bis zur Koagulation wird natürlich die Lebensdauer des Kolloids genannt werden können. Aus obenstehendem könnte man daher schließen, daß die Lebensdauer eines Sols um so länger ist, unter je niedrigerer Temperatur es „gelebt“ hat.

Es ist interessant, dieses Resultat mit der Koagulationstheorie von Smoluchowski¹⁶⁾ zu vergleichen, obschon dieselbe nicht für diesbezügliche Koagulationen ausgearbeitet ist. Nach dieser Theorie ist die Koagulationszeit (hier die Zeit, bis die ursprüngliche Anzahl Teilchen ν_0 bis zur Hälfte verringert wird) bei konstanter Temperatur gleich:

¹⁶⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

$$\frac{1}{4\pi D \varrho \nu_0}$$

wo ϱ der Radius der Attraktionssphäre ist und D der Diffusionskoeffizient für die Brown'sche Bewegung. Nach den Untersuchungen von A. Einstein¹⁷⁾ ist

$$D = \frac{R\Theta}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

wo

R die Gaskonstante,

N die wirkliche Anzahl der Moleküle im Grammolekül,

r der Radius der Teilchen,

Θ die absolute Temperatur und

η die Viskosität des Dispersionsmittels.

Nun variiert η sehr stark mit der Temperatur, aber man kennt keine exakte Gesetzmäßigkeit für dessen Abnahme bei steigender Temperatur. Man kann indessen setzen

$$\eta = \frac{k}{\Theta^n}$$

wo k eine Konstante ist, und n eine (wahrscheinlich variable) Zahl größer als 1 [Batschinski¹⁸⁾ gibt $n=3$ an]. Wenn man von der Variation des r und ϱ absieht, kann man also sagen, daß die Koagulationszeit Θ^{n+1} umgekehrt proportional ist, ein Resultat, welches in qualitativer Übereinstimmung mit den Konsequenzen der vorgenommenen Versuche ist. Hiermit ist nichts von den Faktoren gesagt, welche bei einer Theorie für gerade solche Koagulationen in Betracht kommen.

Eine vollzogene Koagulation, durch steigende Temperaturen hindurch, kann nun als Zusammenfassung aller kleinen „Beiträge“ zur Koagulation aufgefaßt werden, welche während des „Aufenthalts“ des Sols bei den verschiedenen Temperaturintervallen geleistet werden, indem diese „Beiträge“ pro Zeiteinheit weniger „effektiv“ sind, je niedriger die Temperatur ist.

Die Tatsache, daß ein Kolloid, welches durch Temperatursteigerung zur Koagulation gebracht werden kann, eine Koagulationstemperatur hat, die von der Art der Temperaturerhöhung abhängig ist, ist eine nicht unbekannte Erscheinung in der Kolloidchemie. Chick und Martin¹⁹⁾ haben diesbezüglich gezeigt, daß die Koagulationstemperatur der Eiweißstoffe nicht — wie allgemein angenommen — eine

¹⁷⁾ A. Einstein, *Drude's Ann. d. Physik* 17, 549 (1905).

¹⁸⁾ Batschinski, *Beibl.* 25, 231, 789 (1901).

¹⁹⁾ Chick und Martin, *Journ. of Physiol.* 40, 404 (1910).

für den betreffenden Eiweißstoff charakteristische Konstante ist, sondern mit der Temperatur des Erwärmungsbades variiert. Weiter zeigen sie, daß die Koagulation mit um so geringerer Geschwindigkeit vor sich geht, je niedriger die Temperatur des Erhitzungsbades ist. Also haben wir hier ganz analoge Verhältnisse wie bei den Platinkolloiden (obwohl die Eiweißkoagulation nicht allein auf ein Zusammentreten von Teilchen zurückzuführen ist²⁰).

Bei Vergleichung solcher „kritischen“ Kurven in Figur 4 und 5, wo die Aetherkonzentration konstant ist, während die Platinkonzentration variiert (also a_1 und a_2 , b_1 und b_2 , e_1 , e_2 und e_3), sieht man, daß diejenigen Kurven, welche der größten Platinkonzentration entsprechen, am niedrigsten liegen (a_1 liegt niedriger als a_2 , b_1 niedriger als b_2 , e_1 niedriger als e_2 , e_2 niedriger als e_3). Man kann also sagen:

Bei konstanter Aetherkonzentration (im übrigen unter denselben Bedingungen) wird die spontane Koagulation schneller vor sich gehen, wenn die Platinkonzentration vergrößert wird.

Diese Gesetzmäßigkeit ist eine Erweiterung einer bereits von Svedberg²⁰) angedeuteten, daß die kritische Temperatur bei steigender Platinkonzentration herabgedrückt wird. Da er bei allen Versuchen mit einer ziemlich gleich großen Erwärmungsgeschwindigkeit gearbeitet hat, entsprechen seine Resultate denjenigen, welche aus den Durchschnittspunkten zwischen den kritischen Kurven in Fig. 4 und 5 und einer Ordinate mit einer seiner Erwärmungsgeschwindigkeit entsprechenden Abszisse abgeleitet werden können.

Wenn man eine gleiche Zeit lang, aber in Flüssigkeiten von verschiedener Aetherkonzentration, zerstäubt, ergibt sich, wie Tabelle IX zeigt, daß die Masse des zerstäubten Platins mit steigendem Aethergehalt abnimmt (die größeren Aetherkonzentrationen betreffend). Die Resultate für die Zerstäubung während 15 Minuten sind in Figur 8 wiedergegeben.

Vergleicht man die kritischen Kurven zweier Sole mit verschiedenem Aethergehalt (aber

während gleicher Zeit zerstäubt), so könnte man erwarten, daß dasjenige Sol mit dem größeren Aethergehalt der höherliegenden Kurve entspricht, weil die Platinkonzentration hier am geringsten ist. Nichtsdestoweniger bedingt ein größerer Aethergehalt eine niedriger liegende Kurve. Mit andern Worten:

Eine Vergrößerung der Aetherkonzentration beschleunigt die Geschwindigkeit der automatischen Koagulation, eine Tatsache, die schon früher angedeutet worden ist (Abschnitt 2).

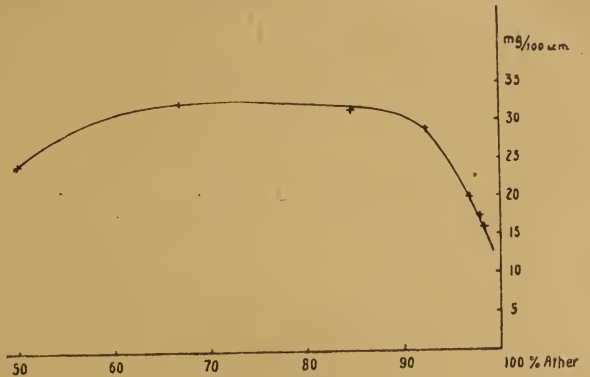


Fig. 8

Zusammenfassung.

1. Es ist nachgewiesen worden, daß Platinamikronen vergoldet werden können, sowohl wenn das Dispersionsmittel absoluter Alkohol ist, als auch Mischungen von Aether und Alkohol. Es ist ferner nachgewiesen worden, daß der durchschnittliche Radius der Amikronen dann gefunden werden kann, wenn der Radius der vergoldeten Teilchen durch Sedimentation bestimmt wird. Ist Aether zugegen, muß jedoch die Sedimentation in ganz geschlossenen Gefäßen vor sich gehen, da sonst die Verdampfung des Aethers die Sedimentation verhindert.

2. Die Stabilitätsverhältnisse bei Platinsolen mit Aether-Alkoholmischungen als Dispersionsmittel sind untersucht worden, sowohl mit Hilfe von Teilchengrößebestimmungen, wie auch durch Beobachtungen von Koagulationstemperaturen.

3. Es zeigt sich, daß man annehmen muß, daß diese Sole nie ganz stabil sind, sondern stets — anscheinend spontan — zur vollständigen Koagulation wandern. Das Alter des Sols ist also für seine Charakteristik maßgebend.

4. Die Temperatur, die Platinkonzentration und die Aetherkonzentration scheinen, von einander unabhängig, die Geschwindigkeit dieser Wanderung zu beeinflussen, und zwar

²⁰) Svedberg hat schon in *Svensk Kemisk Tidsskrift* Nr. 6 (1908), erwähnt, daß zwischen einigen Platinorganosolen und Eiweißstoffen insofern eine Analogie besteht, als beide eine kritische Temperatur erweisen. Aus Obenstehendem geht hervor, daß diese Analogie nun bedeutend weiter zu führen ist.

²¹) loc. cit.

so, daß die Geschwindigkeit zunimmt, wenn die Größe eines oder mehrerer dieser Faktoren zunimmt.

5. Der Begriff „Die kritische Temperatur“ eines solchen Sols kann in seiner ursprünglichen Gestalt nicht länger aufrecht erhalten werden, denn es gibt keine konstante obere Temperaturgrenze für die Existenz des Sols. Die Koagulationstemperatur hängt vielmehr von

der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Temperatur des Sols zum Steigen gebracht wird. Es ist deshalb besser, von einer für das betreffende Sol „kritischen Kurve“ zu sprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala und Kristiania 1920.

Chemisches Universitätslaboratorium.

Chemische Reaktionen in Solgemischen.

Von H. Freundlich und Alexander Nathansohn.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Die in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Wechselwirkung zwischen zwei negativen Solen, dem As_2S_3 - und dem S-Sol, regte dazu an, Versuche mit anderen Gemischen negativ geladener Sole anzustellen. Es zeigten sich dabei Erscheinungen, die – obgleich noch nicht mit voller Sicherheit zu deuten – doch schon jetzt einer vorläufigen Mitteilung wert sind.

Dazu gehört vor allem die Reaktion zwischen einem in der oben angegebenen Weise hergestellten Odén'schen Schwefelsol und einem nach Carey Lea – durch Reduktion mit Ferrosulfat und Natriumzitrat – bereiteten Silbersol. Mischt man z. B. 5 ccm eines Schwefelsols von ca. 500 mg S-Gehalt im Liter mit 1 ccm graugrünlischen Silbersols von 400 mg Ag im Liter, so färbt sich beim Vermischen die Flüssigkeit braun und macht dann eine ganze Kette von Farbenänderungen durch; nach etwa 1 Minute ist sie weinrot, nach $1\frac{1}{2}$ Minuten geht sie ins violette über, nach $2\frac{1}{2}$ Minuten ist sie tiefviolett und wird dabei sehr klar, nach 4 Minuten fängt sie an zu verblassen, nach 5 Minuten ist sie stahlblau, nach 8 Minuten grünblau, nach 10 Minuten nimmt sie die grünbraune Farbe verwelkenden Laubes an, von da an verblaßt sie weiter. Nach 20 Minuten ist noch ein grünlicher Farbton zu sehen, nach ca. 25 Minuten hat sie eine blaßgelbbraune Färbung angenommen, die sich nicht weiter verändert. Koaguliert man während dieser Farbänderungen zu irgendeinem Zeitpunkte das Sol mit Aluminiumsalz, so haben die entstehenden Flocken die jeweilige Farbe des Sols und machen dann dieselbe Kette von Farbänderungen durch wie jenes, nur meist etwas langsamer, so daß nach etwa einer Stunde die Endfarbe erreicht ist.

Es liegt natürlich die Annahme nahe, daß im Schwefelsol etwas H_2S enthalten ist, und daß es sich hier um eine Reaktion des kolloiden Silbers mit dem Schwefelwasserstoff handelt; und dies um so mehr, als man tatsächlich beim Vermischen des Silbersols mit Schwefelwasserstoffwasser verschiedener Konzentration (das gesättigte H_2S -Wasser wurde auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ verdünnt) Farbveränderungen ähnlicher Art findet, deren Auftreten, Wechsel und Aufeinanderfolge im ganzen aber weniger regelmäßig ist als bei den erwähnten Solgemischen. Die Erscheinungen, die man bei Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser sieht, stellen ein verblaßtes Abbild derer dar, die man an dem Solgemisch beobachtet.

Aber diese Annahme ist nicht ohne weiteres statthaft. Wie in der vorangehenden Abhandlung erwähnt wurde, reagiert H_2S mit der Pentathionsäure des Schwefelsols. Ist die Konzentration des H_2S hoch genug, so wird das ursprünglich gelblich durchsichtige Sol weiß und undurchsichtig und läßt einen nicht wieder peptisierbaren Schwefel fallen. Bei kleineren H_2S -Konzentrationen bleibt es äußerlich unverändert und zum Sol zugesetztes H_2S läßt sich auch nach längerer Zeit an der Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium nachweisen. Wie weit es zum Teil noch mit den Mizellen reagiert, etwa in lockere Verbindungen übergegangen ist, wurde noch nicht geprüft. Jedenfalls hat man ein Recht, nur sehr kleine Konzentrationen von H_2S im Schwefelsol anzunehmen.

Nun spricht ein Umstand dafür, daß es sich gar nicht um eine Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Silbermizellen handelt, sondern tatsächlich um eine zwischen Mizellen des Schwefels und denen des Silbers. Dies wäre natürlich recht beachtenswert, weil es sich ja

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 258 (1921).

um Kolloide gleicher elektrischer Ladung handelt, deren Teilchen sich, vermöge dieser Ladung, abstoßen müssen. Sollten sie miteinander reagieren, dann muß diese Abstoßung durch die Kräfte der chemischen Affinität überwunden werden. Daß es sich in der Tat so verhält, dafür spricht folgende Erscheinung: Man kann den beschriebenen Vorgang nicht nur mit den beiden genannten Solen erhalten, sondern man kann das Odén'sche Schwefelsol durch ein Schwefelsol nach v. Weimarn²⁾, das Carey Lea'sche Silbersol durch eine Kollargollösung ersetzen und in jeder der vier möglichen Kombinationen grundsätzlich die gleichen Erscheinungen beobachten. — Das Schwefelsol nach v. Weimarn wird in der Weise bereitet, daß man eine gesättigte alkoholische Schwefellösung in überschüssiges Wasser gießt; es enthält den Schwefel so gut wie sicher in der Form des in organischen Lösungsmitteln löslichen S_2 -Schwefels und keine Pentathionsäure, im Gegensatz zu dem Odén'schen Sol, in dem die Mizellen zum Teil S_μ -Schwefel und ferner Pentathionsäure, wohl adsorbiert, enthalten. — Die Geschwindigkeit des Vorganges ist nun außerordentlich stark von der Konzentration abhängig, und man kann auf diese Weise ein Odén'sches und ein Weimarn'sches Sol so aufeinander abstimmen, daß sie mit Carey Lea-Sol die gleiche Umwandlungsgeschwindigkeit der Farben zeigen. Versetzt man nun je 5 ccm dieser Schwefelsol statt mit dem Carey Lea'schen Sol mit je 1 ccm verdünnter Kollargollösung, so geht die Reaktion mit dem Odén'schen Sol noch etwas schneller vor sich als bei Verwendung von Carey Lea'schen Sol; gleich beim Vermischen wird die Lösung tiefdunkelbraun, dann geht sie über dieselben Farbstufen, wie oben beschrieben, in den gleichen Endzustand über; in dem beobachteten Falle hatte sie z. B. nach 2 Minuten den violetten Farbton angenommen, nach 3 Minuten war sie schon im Verblässen, nach 10 Minuten war die Endfarbe erreicht. Im Gegensatz dazu begann das Gemisch von Kollargol und Weimarn'schem Sol nach Ablauf dieser Zeit sich erst merklich zu verändern; erst nach 40 Minuten hatte es die violette Stufe erreicht und nach 75 Minuten die Endfarbe. Wenn es nur auf den Schwefelwasserstoffgehalt und auf die Schwefelwasserstoffbildung in den S-Solen ankommen würde, so sollte man erwarten, daß zwei Schwefelsol, die auf Carey Lea-Sol mit der gleichen

Geschwindigkeit wirken, dasselbe auch dem Kollargol gegenüber tun. In Wirklichkeit finden wir aber einen großen Unterschied, und es ist danach nicht unwahrscheinlich, daß wirklich die Mizellen der Sole miteinander reagieren, und daß aus irgend einem Grunde die Reaktion zwischen Kollargol- und Weimarn'schen Mizellen besonders träge verläuft, während der Reaktionsablauf in den drei anderen Kombinationen bedeutend rascher ist.

Man könnte noch allenfalls gegen diese Ueberlegung den Einwand machen, daß gewisse Bestandteile des Odén'schen Sols auf die Schutzkolloide des Kollargols so einwirken, daß dessen Reaktion mit Schwefelwasserstoff beschleunigt würde, während im Weimarn'schen Sol bei Mangel derartiger Stoffe diese Reaktion träge verlief. Dagegen spricht aber, daß das Kollargol mit Schwefelwasserstoff nicht wesentlich anders reagiert als Carey Lea'sches Sol, so daß kein ersichtlicher Grund für die Trägheit des Reaktionsablaufs mit H_2S im Weimarn'schen Sol vorhanden wäre. Wir halten es deshalb für recht möglich, sowohl bei dieser wie bei den im folgenden zu beschreibenden Reaktionen, daß es tatsächlich auf chemische Reaktionen zwischen negativ geladenen Mizellen ankommt. Immerhin läßt sich ein sicheres Urteil in dieser Frage noch nicht fällen; wenn man sich vor Augen führt, daß jedes Sol ein Gleichgewichtssystem zwischen Mizellen und verschiedenen, zum Teil unbekannten Ionen darstellt, so ergibt sich eine Fülle von Möglichkeiten für die Deutung der beobachteten Erscheinungen.

Das Auftreten wechselnder Farben bei der Reaktion zwischen Silber- und Schwefelsol, wie bei der Einwirkung von H_2S auf Silbersol, beruht wohl sicher auf dem Vorhandensein gemischter Mizellen, die Silber neben Schwefel bzw. Sulfid enthalten, und vermöge wechselnden Gehalts und wechselnden Feinbaus ähnlich wie die Photochloride des Silbers ihre Farbe wechseln.

Das ultramikroskopische Bild der beschriebenen Vorgänge läßt bemerkenswerte Einzelheiten erkennen. Das von uns verwendete Odén'sche Schwefelsol war fast amikronisch, das Carey Lea'sche Sol wies kleine, stahlblau leuchtende Submikronen auf. Gleich nach dem Vermischen der Sole war eine neue Art von Submikronen zu erkennen, die, groß und gelblich leuchtend, von denen der Ausgangssole deutlich zu unterscheiden waren. Im weiteren Verlauf verschwinden neben diesen die stahlblauen Silbermikronen. Neue blaß leuchtende traten auf, die sich vermehrten, während die

²⁾ P. P. v. Weimarn u. Malyschew, Koll.-Zeitschr. 8, 216 (1911).

anfangs aufgetretenen stark leuchtenden Submikronen ihrerseits wieder verschwanden. Die blaß leuchtenden Mizellen, die schließlich übrig blieben, glichen völlig denen, die man in Sulfidsolen sieht, waren also wohl Silbersulfidmizellen. Man gewinnt daraus den Eindruck, daß die beschriebenen „Zwischenmikronen“ Komplexe darstellen, die Schwefel resp. Sulfid mit Silber gemischt enthalten und deshalb bei dem allmählichen Verbrauch des Silbers verschwinden. Es läßt sich natürlich nicht mit Sicherheit sagen, ob sie durch Zusammentreten der vorgebildeten S- und Ag-Ultramikronen entstanden sind, oder durch allmähliche Reaktion der Silberultramikronen mit dem an sie herantretenden Schwefelwasserstoff, der aus dem anderen Sole kommt.

Wohl aber scheint dies ultramikroskopische Verhalten auszuschließen, daß Schwefelmizellen mit Silberionen oder etwa H_2S mit Silberionen reagiert. Da das Schwefelsol amikronisch war, leuchtet nicht ein, warum bei der Wechselwirkung mit Ag⁺-Ionen die submikronischen gelb glänzenden Mizellen entstehen sollten; und wenn ohne Beteiligung der ursprünglichen Mizellen H_2S mit Ag⁺-Ion reagierte, möchte man von vornherein das Auftreten der blassen AgS-Mizellen erwarten, wiederum nicht die genannten gelb glänzenden Teilchen.

Die beschriebene Erscheinung ist nicht die einzige ihrer Art. Mischt man statt eines Schwefelsols in der beschriebenen Weise ein klares amikronisches Arsentrisulfidsol mit Carey Lea'schem Silbersol, so färbt sich das Gemisch braun, und wenn man es ins Dunkle stellt, wird diese Farbe zunächst tiefer, dann hört nach etwa einer Stunde jede merkliche Veränderung auf, und das Sol hält sich tagelang unverändert. Dieses braune Solgemisch weist nun neben Silbermikronen große gelb bis gelbbraun leuchtende Teilchen auf, ähnlich, wie wir sie bereits im vorigen Beispiel beschrieben haben. Stellt man das Solgemisch ans Licht, so beginnt eine Veränderung der Farbe; sie geht von olivgrün in smaragdgrün über und von da in einen orangegelben Ton. Zunächst erscheint das Sol auch in diesem Zustande noch als klar; im Laufe der Zeit trübt es sich stark ohne weitere Veränderung der Farbe. Das ultramikroskopische Bild zeigt, daß nach Erreichung des Endzustandes die leuchtenden Zwischenmikronen verschwunden sind. An ihrer Stelle hat man wieder blaß leuchtende Teilchen, wie man sie in Sulfidsolen kennt. Flockt man das Sol in diesem Endzustande mit Aluminiumsalz,

so erhält man lebhaft orangefarbene Flocken. — Die Farbänderungen im Lichte erfolgen nun unter Bildung von Schlieren, und zwar so, daß diese von der mit Sauerstoff in Berührung stehenden Oberfläche ausgehen. Es läßt also die Vermutung nahe, daß hier ein durch das Licht katalysierter Oxydationsprozeß im Spiele ist. Daher wurde zur Kontrolle in einem Röhrchen das braune Solgemisch mit Olivenöl einige cm hoch überschichtet und so dem Lichte ausgesetzt. Nun begann auch eine Farbenänderung, sie führte aber nicht über grün, sondern unmittelbar ohne Zwischenstufe zu einem orangefarbenen Ton, der dem ohne Sauerstoffabschluß beobachteten gleich. Was eigentlich hier vorgeht, und ob in den beiden beschriebenen Fällen der Endzustand der gleichen Zusammensetzung des Sols entspricht, wird die analytische Untersuchung lehren. Zweifellos haben wir es aber mit der Bildung einer komplexen Silberarsenschwefelverbindung zutun, die kaum anders als durch Reaktion zwischen den Solmizellen entstehen kann. Doch erfordert dieser verwickelte Fall natürlich eine ganz besonders eingehende Untersuchung.

Endlich wurde Ähnliches an Gemischen von S- und Se-Solen beobachtet. Selenosol, nach Krøyt³⁾ durch Eintragen von SeO_2 in Hydrazinlösung hergestellt, wird durch Vermischen mit Odén-Sol innerhalb etwa 10 Minuten verfärbt, und es entstehen, je nach dem Konzentrationsverhältnis, weißliche oder gelbe Sole, deren Teilchen aus einem Gemisch von Schwefel und Selenosulfid bestehen; dieses setzt sich langsam ab. Man kann sich brauchbare Selensole auch in Anlehnung an das alte Verfahren von H. Schulze⁴⁾ herstellen, indem man stöchiometrische Mengen von SO_2 und SeO_2 vermischt. Gewöhnlich fällt beim Stehen des so hergestellten Sols ein Teil des Selen aus, das sich, abfiltriert, teilweise wieder mit Wasser peptisieren läßt. Das so entstehende Sol ist offenbar mit dem Odén'schen Sol verwandt, wie seine Unempfindlichkeit gegen Säure zeigt. Wahrscheinlich spielen hier Selen-schwefelsäuren dieselbe Rolle, wie dort die Pentathionsäure. Auch dieses Sol reagiert unter Entfärben mit Odén'schem Schwefelsol, aber langsam, innerhalb etwa 36 Stunden. Macht man es aber ganz schwach alkalisch, so erfolgt die Reaktion ebenso schnell wie bei dem

³⁾ H. R. Krøyt u. A. E. van Arkel, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 39, 656 (1920).

⁴⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 32, 390 (1885).

Kruyt'schen Sol. Der Mechanismus der Reaktion ist vorläufig auch noch nicht aufgeklärt.

Von Fällungen, bei denen schlechterdings keine merkbare Veränderung beobachtet wurde, seien folgende genannt:

Schwefelsol + Goldsol (durch Reduktion mit Formaldehyd gewonnen)

Schwefelsol + Kieselsäuresol

As_2S_3 -Sol + Goldsol

As_2S_3 -Sol + Kieselsäuresol.

Die Zahl der untersuchten Fälle reicht nicht aus, um einen endgültigen Schluß zu erlauben. Es hat aber den Anschein — vorausgesetzt, daß es sich sicher um eine Reaktion zwischen den Mizellen selbst handelt — als ob die gegenseitige chemische Verwandtschaft das Zusammentreten gleichgeladener Teilchen bedingt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe von chemischen Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Solen gefunden, bei denen es sich vielleicht um eine unmittelbare Reaktion zwischen den

Mizellen handelt, und zwar zwischen Schwefelsol (nach Odén und nach Weimarn) und Silbersol (nach Carey Lea und Kollargol), unter Bildung von Silbersulfidsol, zwischen As_2S_3 -Sol und Silbersol (nach Carey Lea und Kollargol) unter Bildung des Sols einer noch nicht festgestellten Silberarsenschwefelverbindung, und zwischen Schwefelsol (nach Odén) und Selenol (nach H. Schulze und Kruyt) unter Bildung eines Schwefelselenols.

2. Bei der Wechselwirkung von Schwefel- und Silbersol beobachtet man eine Kette von Farbtönen — braun, weinrot, violett, stahlblau, grünblau, grünbraun, schließlich blaß gelbbraun — die wahrscheinlich daher rühren, daß ähnlich wie bei den Photochloriden, Mizellen mit wechselndem Gehalt von Silber und Schwefel bzw. Sulfid auftreten. Auch bei der Wechselwirkung von As_2S_3 - und Silbersolen beobachtet man eine charakteristische Farbenfolge.

Dahlem.

*Kaiser-Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid.

I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über Guajac-Saponin und Quillaja-Saponin.

Von A. Gutbier, J. Huber und R. Haug. (Eingegangen am 30. April 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Experimenteller Teil.

Die Untersuchung wurde zu Anfang des Sommersemesters 1914 mit einer von E. Merck-Darmstadt bezogenen Probe von Guajac-Saponin begonnen. Als wir die Arbeit im Januar 1919 wieder aufnehmen konnten, war die Substanz nicht mehr im Handel zu erhalten, und wir mußten ein anderes Produkt, nämlich Quillaja-Saponin verwenden, um unsere Versuche zu Ende führen zu können. Da die beiden Präparate sich in physikalisch- und kolloidchemischer Beziehung gleichartig verhielten, erscheint es uns richtig, die Beschreibung der verschiedenen Versuchsreihen zu vereinigen.

1. Verhalten bei der Dialyse.

Wir begannen unsere Versuche damit, daß wir das Verhalten der Saponinlösungen während der Dialyse studierten. Es wurde erkannt, daß Saponin langsam durch Pergament diffundiert und daß die geringen Mengen an anorganischen

Im weiteren Verfolge der Studien über Schutzkolloide haben wir uns mit dem Saponin beschäftigt, jenem interessanten, so weit verbreiteten Glykosid, das sich in Wurzeln (Senega), Wurzelknollen, Rinden (Quillaja, Guajacum), Früchten, Stengeln und Blättern (Guajacum) findet und dessen kolloide Natur schon lange bekannt ist¹⁾. Man weiß, daß die Saponine sich ähnlich wie Eiweißstoffe aussalzen lassen, daß sie beim Ausfällen gewisse gelöste Farbstoffe mitreißen, daß ihre wässerigen Lösungen nur schwer diffundieren, feinzerteilte Pulver in Suspension halten und besonders die Eigenschaft besitzen, seifenartig zu schäumen²⁾. Letzterer Eigenschaft verdanken ja die Saponine ihre technische Verwendung.

¹⁾ Betr. aller Einzelheiten wird im Interesse der Raumerparnis auf die Zusammenstellungen in der Spezialliteratur (R. Kobert, Eulenburg's Realenzyklopädie der Medizin) verwiesen.

²⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 333 (1907).

Bestandteilen, die die Präparate immer enthalten, auch durch längere Zeit fortgesetzte Dialyse nur äußerst schwer zu entfernen sind.

a) Guajac-Saponin. — Eine einprozentige Lösung, deren Trockensubstanz einen Aschegehalt von 0,57 Proz. aufwies, wurde während der Dialyse im Pergamentpapierschlauch in der folgenden Weise verändert. 24 Stunden nach Beginn der Dialyse wurde ein Gehalt an fester Substanz von 0,91 Proz. und ein Aschegehalt des Trockenrückstandes von 0,54 Proz. festgestellt. Nach weiteren 2 Tagen betrug der Gehalt der Flüssigkeit 0,90 Proz. und der Aschegehalt 0,47 Proz. Nach Verlauf von 7 Tagen war der Gehalt des Systems auf 0,76 Proz. gesunken, während der Trockenrückstand beim Versachen 0,52 Proz. anorganische Substanz hinterließ.

Zwei andere diesbezügliche Versuche ergaben die in Tabelle I und II verzeichneten Resultate.

Tabelle I.

| Dauer der Dialyse in Tagen: | 0 | 1 | 2 | 4 | 7 |
|--|------|------|------|------|------|
| Proz. Gehalt: | 0,90 | 0,91 | 0,90 | 0,83 | 0,71 |
| Proz. Asche des Trockenrückstandes: | 0,55 | 0,54 | 0,50 | 0,49 | 0,50 |

Tabelle II.

| Dauer der Dialyse in Tagen: | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|--|------|------|------|------|------|
| Proz. Gehalt: | 0,96 | 0,91 | 0,87 | 0,82 | 0,78 |
| Proz. Asche des Trockenrückstandes: | 0,56 | 0,53 | 0,51 | 0,49 | 0,46 |

b) Quillaja-Saponin. — Entsprechende Versuche bei diesem Präparate führten zu den in Tabelle III und IV zusammengestellten Ergebnissen.

Tabelle III.

| Dauer der Dialyse in Tagen: | 0 | 1 | 2 | 4 | 7 | 8 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Proz. Gehalt: | 0,98 | 0,95 | 0,91 | 0,87 | 0,83 | 0,81 |
| Proz. Asche des Trockenrückstandes: | 0,99 | 0,91 | 0,90 | 0,89 | 0,88 | 0,87 |

α) Bei 25° wurde die Aenderung der Durchlaufzeiten eines 0,5prozentigen Systems im Zeitraume von 4 Wochen mit den in Tabelle V verzeichneten Resultaten verfolgt.

Tabelle V.

| Tage: | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 14 | 28 |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----|--------------------------------|
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 30 ³ / ₅ | 30 ³ / ₅ | 30 ³ / ₅ | 30 ³ / ₅ | 30 ³ / ₅ | 31 | 31 ² / ₅ |

β) Eine zweite 0,5prozentige Flüssigkeit, die während der gleichen Zeitdauer bei 25° untersucht wurde, lieferte die in Tabelle VI angegebenen Werte.

Tabelle VI.

| Tage: | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 14 | 21 |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 37 ¹ / ₅ | 37 ¹ / ₅ | 37 ¹ / ₅ | 37 ¹ / ₅ | 37 ¹ / ₅ | 37 ² / ₅ | 37 ² / ₅ |

³⁾ Alle Messungen stellen das Mittel aus je drei Einzelbestimmungen dar.

Tabelle IV.

| Dauer der Dialyse in Tagen: | 0 | 1 | 2 | 5 | 7 | 9 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Proz. Gehalt: | 0,98 | 0,96 | 0,93 | 0,87 | 0,83 | 0,80 |
| Proz. Asche des Trockenrückstandes: | 1,01 | 0,98 | 0,96 | 0,91 | 0,90 | 0,89 |

2. Alterungserscheinungen.

a) Guajac-Saponin. — Von den zahlreichen Versuchen, die wir über die Haltbarkeit der Systeme angestellt haben, wollen wir über die folgenden berichten.

Die einprozentige Lösung, die gelbliche Farbe besitzt und zunächst vollkommen klar ist, scheidet nach 3 Tagen eine geringe Menge von schleimigen Flocken aus, die sich langsam vermehren und bereits nach 8 Tagen zur Bildung einer geringen Sedimentation führen. Filtriert man von dieser nicht alsbald ab, so ist die Flüssigkeit nach Verlauf von etwa 4 Wochen der Zersetzung anheimgefallen.

Die 0,5prozentige Lösung ist schwach gelblich und schon von bei weitem größerer Beständigkeit. Sie läßt sich durchschnittlich 3 Wochen lang aufbewahren, ohne eine Veränderung zu zeigen, setzt dann aber nach und nach geringe Mengen irreversibler Produkte ab und ist, wenn die Koagulation nicht bald durch Filtration entfernt wird, ebenfalls nach etwa 1 Monat sehr weitgehend ihres Gehaltes an Kolloidsubstanz beraubt.

Von einem Gehalte an Guajac-Saponin von 0,25 Proz. ab sind die Flüssigkeiten farblos und recht haltbar. Man beobachtet wohl hier und da nach längerer Zeitdauer die Bildung von Sedimentationen, aber diese sind sehr gering, und es dauert verhältnismäßig recht lange, bis die Systeme so weit verändert sind, daß sie sich als nicht mehr brauchbar erweisen.

Von den Viskositätsmessungen, die infolge des Schäumens der Saponinlösungen immerhin mit einigen Schwierigkeiten verbunden waren ³⁾, seien folgende mitgeteilt.

γ) Der gleiche Versuch wurde mit einer 0,25 prozentigen Lösung angestellt. Man erhielt die in Tabelle VII zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle VII.

| | | | | | | |
|----------------------------|----|----|------------------|----|------------------|------------------|
| Tage: | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 28 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 42 | 42 | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{2}{5}$ |

Aus allen diesen Messungen ist abzuleiten, daß die Systeme nach längerem Stehen erst eine sehr geringe Zunahme der Zähigkeit erkennen lassen.

Als sehr gut haltbar erwiesen sich die Systeme, die man durch Lösen des Präparats in verdünntem Alkohol erhielt. An einer einprozentigen derartigen Lösung konnte nach vierwöchentlicher Beobachtung noch kein Bodensatz bemerkt werden.

b) Quillaja-Saponin. — Die mit dieser Substanz angestellten Untersuchungen lieferten durchaus gleichartige Ergebnisse. Die wässrigen Lösungen sind auch hier sehr haltbar. Bei längerem Stehen büßen sie an Durchsichtigkeit etwas ein und beginnen sich zu trüben. Dabei treten Opaleszenzerscheinungen auf.

Die Viskositätsbestimmungen ergaben wiederum eine ganz geringe Zunahme der Zähigkeit derartiger Systeme mit der Zeit.

α) Eine einprozentige Lösung wurde bei 25° mit dem in Tabelle VIII mitgeteilten Ergebnis gemessen.

Tabelle VIII.

| | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Tage: | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 14 | 21 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{1}{5}$ | 42 $\frac{2}{5}$ | 42 $\frac{2}{5}$ |

β) Ein 0,5 prozentiges System lieferte folgende Werte (Tabelle IX).

Tabelle IX.

| | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Tage: | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 14 | 21 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 30 $\frac{2}{5}$ | 30 $\frac{2}{5}$ | 30 $\frac{2}{5}$ | 30 $\frac{3}{5}$ | 30 $\frac{2}{5}$ | 30 $\frac{2}{5}$ | 30 $\frac{4}{5}$ |

Auch hier konnte man durch Lösen der Substanz in Alkohol sehr haltbare Flüssigkeiten gewinnen.

3. Einfluß der Konzentration.

Nach den Erfahrungen, die bei der Verfolgung der Alterungserscheinungen gemacht worden waren, war vorauszusehen, daß die Saponinlösungen sich um so beständiger erweisen würden, je geringer ihre Konzentration an Kolloidsubstanz ist.

Auf Grund einer großen Anzahl von Zähigkeitsbestimmungen konnte festgestellt werden, daß sich die Durchlaufzeiten der Saponin-

lösungen von 0,25 Proz. Gehalt abwärts von denen reinen Wassers kaum unterscheiden. Die minimalen Unterschiede, die sich mitunter ergaben, waren wohl lediglich auf das Schäumen der Flüssigkeiten zurückzuführen.

Mit steigender Konzentration an Kolloidsubstanz nimmt jedoch die Viskosität der Systeme, wie aus den folgenden Messungen sich ergibt, ziemlich gleichmäßig zu.

a) Guajac-Saponin. — Die Ergebnisse dreier, bei 25° durchgeführter Bestimmungsreihen sind in den Tabellen X bis XII zusammengestellt und durch Fig. 1 veranschaulicht.

Tabelle X.

| | | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|-----|----|------------------|
| Konzentration in Proz.: | 0,06 | 0,12 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 43 $\frac{3}{5}$ | 43 $\frac{3}{5}$ | 43 $\frac{3}{5}$ | 44 | 45 | 47 $\frac{4}{5}$ |

Tabelle XI.

| | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Konzentration in Proz.: | 0,12 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 16 $\frac{1}{5}$ | 16 $\frac{1}{5}$ | 16 $\frac{3}{5}$ | 17 $\frac{1}{5}$ | 18 $\frac{4}{5}$ |

Tabelle XII.

| | | | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|
| Konzentration in Proz.: | 0,12 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | 30 $\frac{1}{5}$ | 30 $\frac{1}{5}$ | 30 $\frac{4}{5}$ | 31 $\frac{2}{5}$ | 33 |

b) Quillaja-Saponin. — Ein gleichartiger, bei 25° ausgeführter Versuch ergab das folgende Resultat (Tabelle XIII und Fig. 2).

Es ist sicher kein Zufall, daß diese Messungen, die von 0,25 prozentigen Systemen abwärts keine Aenderung der Durchströmungs-

Tabelle XIII.

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Konzentration in Proz.: | 0 | 0,12 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $31\frac{2}{5}$ | $31\frac{2}{5}$ | $31\frac{2}{5}$ | $31\frac{4}{5}$ | $32\frac{1}{5}$ | $33\frac{4}{5}$ |

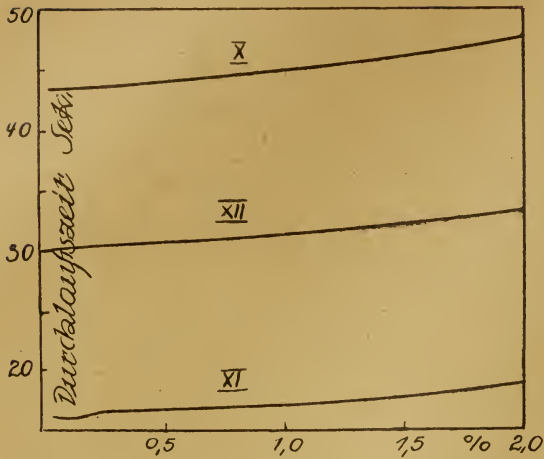


Fig. 1

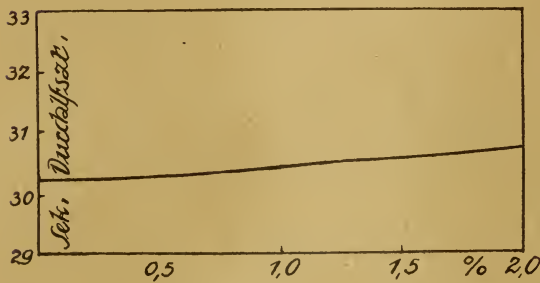


Fig. 2

geschwindigkeit mehr aufweisen, mit den oben mitgeteilten Befunden, nach denen solche Flüssigkeiten makroskopisch wochenlang keine Zustandsänderungen erkennen lassen, so gut übereinstimmen. Jedenfalls konnte hier zahlenmäßig nachgewiesen werden, daß dünne Saponinlösungen ein recht gut wirksames, weil so

wenig veränderliches Schutzkolloid darstellen müssen.

4. Einfluß der Temperatur.

Von besonders großem Interesse war es für uns, das Verhalten der Saponinlösungen beim Erwärmen und den Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Viskosität unserer Systeme näher kennen zu lernen. Zahlreiche Versuche, die wir in dieser Beziehung ausgeführt haben, lehren übereinstimmend, daß auch bei den untersuchten Präparaten mit Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Zähigkeit zu beobachten ist.

a) Guajac-Saponin. — Wir geben in Tabelle XIV und XV und in Fig. 3 die Resultate

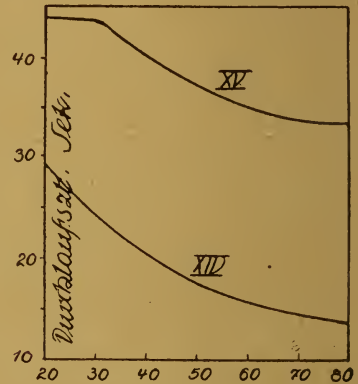


Fig. 3

derartiger, mit einprozentigen Systemen angestellter Versuchsreihen wieder. Die Erhitzung erfolgte sehr langsam, und die Durchlaufszeiten wurden von 10^0 zu 10^0 gemessen, nachdem die Temperatur einige Zeit konstant geblieben war.

Tabelle XIV.

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $29\frac{3}{5}$ | $24\frac{1}{5}$ | $20\frac{2}{5}$ | $17\frac{3}{5}$ | $15\frac{4}{5}$ | $14\frac{3}{5}$ | $13\frac{4}{5}$ |

Tabelle XV.

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $43\frac{4}{5}$ | $43\frac{2}{5}$ | 40 | $37\frac{1}{5}$ | $35\frac{1}{5}$ | $34\frac{1}{5}$ | $33\frac{2}{5}$ |

Beim Abkühlen wurde der erste Zustand der Zähigkeit beinahe vollkommen wieder erreicht. Die Systeme erwiesen sich also unter den hier eingehaltenen Bedingungen als therm stabil.

b) Quillaja-Saponin. — Die Lösungen dieses Präparates lieferten das gleiche Ergebnis. So wurde u. a. ein einprozentiges System mit den in Tabelle XVI und Fig. 4 zusammengestellten Resultaten gemessen.

Tabelle XVI.

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $18\frac{4}{5}$ | $16\frac{2}{5}$ | $14\frac{2}{5}$ | $12\frac{4}{5}$ | $11\frac{4}{5}$ | $10\frac{4}{5}$ | $10\frac{1}{5}$ |

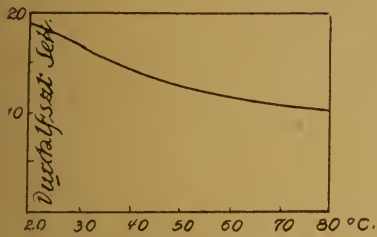


Fig. 4

Die Kurven (Fig. 3 und 4) verlaufen ziemlich gleichmäßig, und daraus geht hervor, daß es sich bei dieser Aenderung der Durchlaufszeiten nur um den unmittelbaren Einfluß der Temperatur handeln kann.

Wir haben ferner die Frage zu beantworten gesucht, welchen Einfluß eine bestimmte Kochdauer auf die Zähigkeit der Systeme ausübt, und zu diesem Zwecke einprozentige Lösungen 24 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden Proben herausgenommen und deren Durchströmungs-

geschwindigkeiten nach dem Abkühlen bei 25° gemessen.

a) Guajac-Saponin. — Gewonnen wurden die in Tabelle XVII und XVIII angeführten und durch Fig. 5 veranschaulichten Resultate.

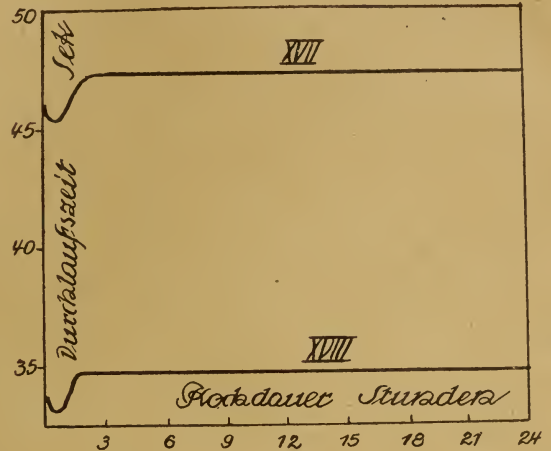


Fig. 5

Tabelle XVII.

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Kochdauer in Stunden: | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | 46 | $45\frac{1}{5}$ | $45\frac{2}{5}$ | $47\frac{1}{5}$ | $47\frac{1}{5}$ | $47\frac{1}{5}$ | $47\frac{1}{5}$ | $47\frac{1}{5}$ |

Tabelle XVIII.

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Kochdauer in Stunden: | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 6 | 12 | 24 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $33\frac{3}{5}$ | 33 | $33\frac{2}{5}$ | $34\frac{3}{5}$ | $34\frac{3}{5}$ | $34\frac{3}{5}$ | $34\frac{4}{5}$ | $34\frac{3}{5}$ |

Tabelle XIX.

| | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Kochdauer in Stunden: | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 20 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $18\frac{2}{5}$ | 18 | $18\frac{1}{5}$ | $18\frac{4}{5}$ | $18\frac{4}{5}$ | $18\frac{3}{5}$ | $18\frac{4}{5}$ |

Tabelle XX.

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|----|
| Kochdauer in Stunden: | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 |
| Durchlaufszeit in Sekunden: | $31\frac{2}{5}$ | $30\frac{4}{5}$ | $31\frac{3}{5}$ | 32 | $31\frac{4}{5}$ | 32 |

b) Quillaja-Saponin. — Die hier gemessenen Werte sind in Tabelle XIX und XX und in Fig. 6 zusammengestellt.

Aus den Tabellen und Kurven ist zu ersehen, daß die Viskosität der Systeme beim Kochen zunächst etwas abnimmt, nach etwa zweistündigem Kochen aber wieder ansteigt, so daß die gekochte Flüssigkeit nunmehr eine längere Durchlaufszeit aufweist als das ungekochte System. Die Zähigkeit, die sich nach längerem Kochen einstellt, bleibt erhalten, wenn man ein so behandeltes System dann weiter noch bei 25° stehen läßt. Die Viskositätsänderung weist jedenfalls darauf hin, daß wäh-

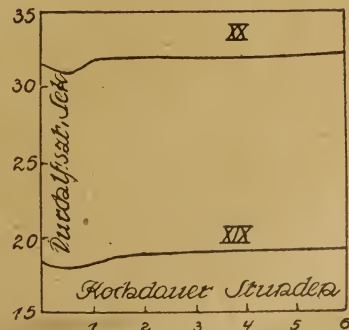


Fig. 6

rend des Kochens Zustandsänderungen geringfügiger Art in den Saponinlösungen vor sich gegangen sind.

5. Einfluß von Elektrolyten.

Untersucht wurde das Verhalten von Saponinlösungen mit einem Gehalte von 1 bis 0,125 Proz. gegen Salzsäure, Natronlauge und Natriumchloridlösung.

a) Guajac-Saponin. — α) Versetzt man Systeme der angegebenen Konzentration mit dem gleichen Volumen n_{10} -Salzsäure, so beobachtet man übereinstimmend, daß die Flüssigkeiten erst nach etwa 4 Wochen eine geringe

Sedimentation bei gewöhnlicher Temperatur erleiden.

Zähigkeitsmessungen an Systemen, die bei 25° mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ Normalität vermischt worden waren, ergaben keine Veränderungen in den Durchlaufzeiten. Die Werte schwankten nur innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler.

Bei steigender Temperatur wurden unter Verwendung eines einprozentigen, mit dem gleichen Volumen n-Salzsäure versetzten Systems die in Tabelle XXI und XXII verzeichneten und durch Fig. 7 veranschaulichten Änderungen der Durchströmungsgeschwindigkeiten festgestellt.

Tabelle XXI.

| | | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | $28\frac{4}{5}$ | $28\frac{1}{5}$ | $19\frac{9}{5}$ | $17\frac{4}{5}$ | $16\frac{1}{5}$ | 15 |

Tabelle XXII.

| | | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | $42\frac{2}{5}$ | $40\frac{4}{5}$ | $38\frac{1}{5}$ | $36\frac{2}{5}$ | $35\frac{4}{5}$ | 35 |

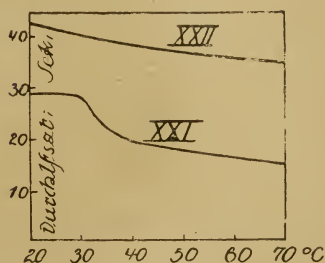


Fig. 7

Die Kurven zeigen ganz den regelmäßigen Verlauf wie die der reinen Saponinlösungen beim Erwärmen. Irgendwelche tiefer greifenden

Zustandsänderungen können also beim Erwärmen der Systeme mit n-Salzsäure nicht eingetreten sein.

β) Werden die Saponinlösungen mit dem gleichen Volumen n_{10} -Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, so färben sie sich alle gelb, ohne sonst vorläufig verändert zu werden. Nach Verlauf von ungefähr 4 Wochen beginnen sie jedoch zu sedimentieren.

Von den messend verfolgten Versuchen erwähnen wir, daß die Zähigkeit der Systeme unter dem Einflusse gleicher Volumina von Natronlauge verschiedener Konzentration bei 25° einer Aenderung unterworfen ist, wie sie sich aus Tabelle XXIII ergibt.

Tabelle XXIII.

| | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Normalität der NaOH: | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{16}$ |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | $29\frac{1}{5}$ | $28\frac{3}{5}$ | $27\frac{4}{5}$ | $27\frac{2}{5}$ | $27\frac{2}{5}$ |

Hierbei ist aber auch zu beachten, daß die Viskosität der Natronlauge mit zu berücksichtigen ist. Als diese Flüssigkeiten nach 14 Tagen abermals untersucht wurden, erwiesen sich die Durchlaufzeiten als nahezu unverändert.

Bei steigender Temperatur wurden an einem ebenfalls einprozentigen, mit dem gleichen Volumen n-Natronlauge vermischten System die in Tabelle XXIV und in Fig. 8 zusammengestellten Werte ermittelt.

Tabelle XXIV.

| | | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|----|-----------------|
| Temperatur in °: | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Durchlaufzeit in Sekunden: | $30\frac{2}{5}$ | $25\frac{4}{5}$ | $21\frac{3}{5}$ | 19 | 17 | $15\frac{2}{5}$ |

Die Zahlen liefern eine gleichmäßig verlaufende Kurve, so daß man schließen darf, daß in den Systemen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen auch durch n-Natronlauge

Zustandsänderungen tiefergreifender Art nicht hervorgerufen werden.

γ) Ließ man schließlich das gleiche Volumen von n_{10} -Natriumchloridlösung auf die Systeme

einwirken, so fand man bei den Saponinlösungen bis zu einem Gehalte von 0,5 Proz. auch nach mehr als 4 Wochen keine sichtbare Veränderung.

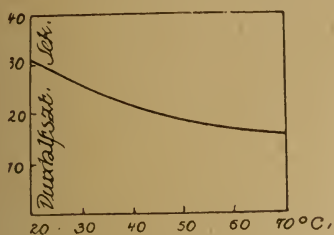


Fig. 8

Die einprozentige Flüssigkeit dagegen begann, im Laufe der vierten Woche Flocken ab-

zusondern, deren Menge sich aber nur höchst langsam vermehrte. Eine regelrechte Koagulation wurde dagegen nicht beobachtet.

In Bestätigung dieser Befunde ergaben Viskositätsmessungen, daß Natriumchloridlösungen von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ -Normalität auf die Durchlaufzeiten von einprozentigen Systemen ohne weitergehenden Einfluß sind.

b) Quillaja-Saponin. — Die Lösungen dieses Präparates verhielten sich den genannten Elektrolyten gegenüber durchaus so wie die des Guajac-Saponins. Wir können daher in dieser Beziehung auf die obigen Angaben verweisen.

Studien über Schutzkolloide. Zehnte Reihe: Saponin als Schutzkolloid.

II. Mitteilung: Ueber kolloides Gold.

Von A. Gutbier, J. Huber und R. Haug. (Eingegangen am 30. April 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Die erste besondere Untersuchung über die Verwertung des Saponins als Schutzkolloid haben wir dem kolloiden Golde gewidmet, nachdem durch die Untersuchungen von A. Gutbier¹⁾ und Mitarbeitern²⁾ festgestellt worden war, daß man blaues, durch große Beständigkeit ausgezeichnetes kolloides Gold mit größter Leichtigkeit bereiten kann dadurch, daß man verdünnte, mit Natriumkarbonat neutralisierte Goldchloridlösung 1:1000 bei gewöhnlicher Temperatur mit stark verdünntem Hydrazinhydrat reduziert, während man mit dem gleichen Reduktionsmittel und mit rein wässrigen Lösungen von Goldchlorid bei Siedehitze rotes bis rotviolett kolloides Gold erhält, und nachdem Versuche mit Gummi arabicum³⁾, mit Stärke⁴⁾, mit dem Extrakte von isländischem Moos⁵⁾, mit Leinsamenschleim⁶⁾, mit dem Schleim der Eibischwurzel⁷⁾ und mit Quitten-

schleim⁸⁾ übereinstimmend befriedigende Ergebnisse geliefert hatten, wenn man nach jenem Verfahren arbeitete.

Es muß gleich hier gesagt werden, daß die aus den Ergebnissen der allgemeinen kolloidchemischen Untersuchung⁹⁾ abgeleitete Erwartung, Saponin werde sich Suspensoiden gegenüber als gut wirksames Schutzkolloid erweisen, sich bei den vorliegenden Versuchen nur teilweise erfüllt hat, indem nämlich auch bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen oftmals sehr verschieden haltbare Systeme entstanden. Als Grund für dieses Verhalten muß das bekanntlich so ausgeprägte Schäumungsvermögen der Saponinlösungen genannt werden. Wir konnten in zahlreichen Fällen beobachten, daß ein Teil des in den Schaumwänden befindlichen Kolloids schon nach kurzer Zeit und vollkommen irreversibel koagulierte. Mit solchen Erscheinungen muß also bei dem Arbeiten mit Saponinlösungen immer gerechnet werden.

Als Stammflüssigkeiten dienten Saponinlösungen von verschiedener Konzentration, teils aus Guajac-Saponin, teils aus Quillaja-Saponin bereitet, ferner aus sog. braunem Goldchlorid her-

¹⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 488 (1902); Koll.-Zeitschr. **9**, 175 (1911).

²⁾ Vgl. A. Gutbier u. F. Resenschek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 112 (1904).

³⁾ A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. **9**, 175 (1911).

⁴⁾ A. Gutbier u. E. Weingärtner, Kolloidchem. Beih. **5**, 244 (1913).

⁵⁾ A. Gutbier, J. Huber u. E. Kuhn †, Koll.-Zeitschr. **18**, 57 (1916).

⁶⁾ A. Gutbier, J. Huber u. E. Kuhn †, Koll.-Zeitschr. **18**, 263 (1916).

⁷⁾ A. Gutbier u. G. L. Weise †, Koll.-Zeitschr. **19**, 230 (1916).

⁸⁾ A. Gutbier u. A. Wagner, Koll.-Zeitschr. **19**, 287 (1916).

⁹⁾ Siehe voranstehende Mitteilung.

gestellte wässrige Goldchloridlösungen 1:1000 und Hydrazinhydratlösung 1:2000¹⁰⁾. Der Sauberkeit aller benutzten Glasgefäße wurde die größte Sorgfalt zugewandt. Sie wurden zur Vernichtung etwa vorhandener Goldkeime nach jedem einzelnen Versuche mit Königswasser ausgekocht und vor jeder neuen Verwendung ausgedämpft.

Was die allgemeine Art der Darstellung der Systeme anbetrifft, so vermischte man Goldchlorid- und Saponinlösungen in systematisch geänderten Konzentrations- und Mengenverhältnissen miteinander und reduzierte diese Gemenge sofort nach ihrer Bereitung durch tropfenweise hinzugefügtes verdünntes Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Man erkannte sehr bald, daß haltbare Systeme dann gewonnen werden, wenn man mit dem Zusatz des Hydrazinhydrates sparsam umging, d. h. wenn man die Reduktion nicht in sehr weitgehendem Maße erfolgen ließ. Sogleich nach der Herstellung wurden die Systeme in Pergamentpapierschläuche eingefüllt und einer ausgiebigen Dialyse gegen Wasser unterworfen. Diese Reinigung wurde von vielen Präparaten gut vertragen, manche aber erlitten Zersetzung, indem sie mehr oder weniger vollständig irreversibel koagulierten.

Im Gegensatz zu den bisher in Beziehung auf kolloidchemische Verwertung untersuchten Pflanzenschleimen¹¹⁾ lassen sich die Lösungen der Saponine durch Alkohol nicht fällen. Dagegen wurde gefunden, daß sie zusammen mit dem durch sie geschützten kolloiden Golde abgeschieden werden, wenn man derartige Systeme mit genügend starkem Alkohol in Berührung bringt. Wie früher schon beobachtet wurde¹²⁾, ist es auch hier gut, die kolloiden Lösungen in einem Zuge in die nötige überschüssige Menge des Fällungsmittels einzugießen, die Reaktionsgemische während der Fällung nicht zu rühren und auch weiter noch ruhig stehen zu lassen, um dem Niederschlage Zeit zum vollständigen Absitzen zu gönnen. Letzteres kann unter Umständen sehr lange dauern, weil, namentlich bei Verwendung von höher konzentrierten Saponinlösungen, die Niederschläge oft

tagelang in der Flüssigkeit schweben bleiben und sich nur sehr langsam bis zu dem Grade absetzen, daß sie sich von der Flüssigkeit trennen lassen.

Die Abscheidungen, die durch Alkohol bewirkt werden, sind tieffarbig, teils flockig, teils gallertartig¹³⁾ und stellen Gemische von kolloidem Gold mit Saponin, also kolloide Adsorptionsverbindungen dar, die beim Schütteln mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur sich als oft vollständig, immer mindestens aber teilweise reversibel erweisen.

Sie lassen sich infolge ihrer Beschaffenheit nur schlecht durch Papier filtrieren, bzw. sich nachher vom anhaftenden Filtrierpapier nur schwierig wieder befreien. Ein zweckmäßiges Verfahren zur Trennung derartiger Niederschläge und Mutterlaugen besteht darin¹⁴⁾, daß man die von der überstehenden Flüssigkeit soweit als möglich befreiten Massen auf ein Stück Leinen ausgießt, abtropfen läßt und den auf dem Tuche verbleibenden Rückstand vorsichtig zwischen öfters gewechselten reinen Leinestückchen abpreßt.

Die so erhaltenen Präparate zeigen, solange sie noch feucht sind, in bezug auf Wiederteilbarkeit in Wasser das soeben beschriebene Verhalten und liefern als sekundäre Kolloide immer blaue Systeme. Trocknet man die Produkte durch längeres Aufbewahren im Exsikkator über wasserentziehenden Mitteln vollständig aus oder befreit man sie von der anhaftenden Feuchtigkeit durch vorsichtiges Erwärmen, so büßen sie alle an Reversibilität ein: derartig behandelte Substanzen liefern auch bei anhaltendem Schütteln mit Wasser von gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur niemals restlos sekundäre Systeme, sondern hinterlassen immer einen pulverförmigen blauschwarzen Rückstand.

Was die Versuche im besonderen anbetrifft, so wurden an Farbentönungen hauptsächlich beobachtet Rotviolett, Violettrot, Violettblau, Blauviolett und Blau. Die primär entstehenden Flüssigkeiten lassen sich bei geeigneter Verdünnung beliebig oft durch Papier filtrieren und beliebig lange Zeit erwärmen, ohne Zerstörung zu erleiden. Die durch starken Alkohol gefällten festen Kolloide sind tieffarbig

¹⁰⁾ Diese wurde für jeden einzelnen Versuch frisch bereitet. Vgl. A. Gutbier u. K. Neundlinger, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 203 (1913).

¹¹⁾ A. Gutbier und Mitarbeiter, Kolloidchem. Beih. 5, 211, 244 (1913); Koll.-Zeitschr. 18, 1, 57, 65, 141, 201, 263 (1916); 19, 22, 33, 90, 177, 230, 235, 280, 287, 291, 298 (1916); 20, 83, 123, 186, 194 (1918); 25, 145 (1919).

¹²⁾ A. Gutbier, J. Huber u. E. Kuhn, Koll.-Zeitschr. 18, 60 (1916).

¹³⁾ Im Gegensatz hierzu bildet das aus rein wässrigen Systemen ausgeschiedene Gold bekanntlich einen pulverförmigen Bodensatz, der oft fest an der Gefäßwand haftet und meist vollständig irreversibel ist.

¹⁴⁾ Vgl. besonders A. Gutbier, J. Huber u. E. Kuhn, Koll.-Zeitschr. 18, 61 (1916).

und werden beim Trocknen bei erhöhter Temperatur alle blauschwarz.

Zur Analyse wurden die Substanzen in der Luftleere über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann vorsichtig verascht. Alle mitgeteilten analytischen Daten beziehen sich daher auf so vorbehandelte Präparate unter Abzug der Asche, deren Betrag natürlich besonders ermittelt worden war.

Wir heben von unseren Versuchen die folgenden als charakteristisch hervor:

a) Unter Umschütteln wurde eine aus fünf Teilen Goldchloridlösung 1:1000 und 20 Teilen von einprozentiger Saponinlösung bestehendes Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydrazinhydratlösung 1:2000 reduziert. Man gewann auf diese Weise eine rotviolette Flüssigkeit, die sich sowohl im ungereinigten Zustande als auch während und nach der Dialyse als sehr beständig erwies. Sie verwandelte sich bei sehr vorsichtigem Eindunsten in eine schwarze Masse, die das vollständig reversible feste Kolloid darstellte. Sie ließ sich beim Schütteln mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur glatt wieder zu einem violettblauen, sekundären System zerteilen und enthielt **2,2 Proz. Au**.

b) Als ein Gemenge von 15 Teilen Goldchloridlösung 1:1000 und 25 Teilen von einprozentiger Saponinlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig Hydrazinhydratlösung 1:2000, die man wieder tropfenweise hinzugab, unter Umschütteln reduziert wurde, entstand eine rote Lösung, deren Farbe aber schon nach kurzem Stehen in Violett umschlug. Während der Dialyse änderte das System seine Farbe nicht weiter, setzte aber im Laufe von 3 Tagen im Pergamentpapierschlauch etwas blauschwarzes Sediment ab. Nach der Filtration hielt sich die Flüssigkeit mehrere Wochen lang ohne eine Veränderung.

c) Bei diesem Versuche gelangte ein Gemisch von 35 Teilen Goldchloridlösung 1:1000 und von 25 Teilen einer einprozentigen Saponinlösung zur Anwendung. Als man hierzu Hydrazinhydrat 1:2000 tropfenweise und unter Umrühren zufügte, bildete sich eine rote Flüssigkeit, die nach einiger Zeit rotviolett wurde. Man fällte aus ihr, nachdem sie die Dialyse gut überstanden hatte, mittelst starken Alkohols einen gallertartigen Niederschlag, der sich im Verlaufe einiger Tage soweit abgesetzt hatte, daß man ihn in oben beschriebener Weise von der Flüssigkeit trennen konnte. Dieses feste Kolloid enthielt **15,21 Proz. Au**.

d) Man mischte 25 Teile Goldchloridlösung 1:1000 mit 50 Teilen einer 0,5 prozentigen Saponinlösung und reduzierte diese Flüssigkeit sofort nach ihrer Herstellung bei gewöhnlicher Temperatur und unter Umschütteln mit einigen wenigen Tropfen der 1:2000 verdünnten Lösung von Hydrazinhydrat. Das sich hierbei bildende System war in der Durchsicht tief blau, in der Aufsicht, wie man das so oft bei kolloiden Goldlösungen antrifft, rötlich braun. Im Laufe der sogleich angesetzten Dialyse sonderte das Präparat eine sehr geringe Menge eines blauschwarzen Bodensatzes ab. Man filtrierte und fällte mit starkem Alkohol einen flockigen, tief-farbigen Niederschlag aus, der abgepreßt eine dunkle, blauschwarze Masse darstellte und in Wasser von gewöhnlicher Temperatur restlos wiederzerteilbar war. Das feste Kolloid wies einen Gehalt von **11,87 Proz. Au** auf.

e) Verwendet wurde ein Gemisch von 50 Teilen Goldchloridlösung 1:1000 und von 50 Teilen 0,5 prozentiger Saponinlösung, das wiederum bei gewöhnlicher Temperatur und unter Umschütteln mit wenig Hydrazinhydrat 1:2000 reduziert wurde. Man erhielt eine in der Durchsicht tief blaue, in der Aufsicht violettstichig bräunliche Flüssigkeit, die eine ausgiebige Dialyse im Pergamentpapierschlauch gut überstand. Das System setzte bei der mehrere Monate durchgeführten Beobachtung nur ganz allmählich eine geringe Menge eines blauschwarzen Bodensatzes ab, ohne aber vollständig zu koagulieren.

f) Man vermischte 75 Teile der Goldchloridlösung 1:1000 mit 50 Teilen 0,5 prozentiger Saponinlösung und fügte abermals bei Zimmertemperatur tropfenweise Hydrazinhydratlösung 1:2000 unter Umschütteln hinzu. Das entstehende kolloide System war in der Durchsicht tief dunkelblau, in der Aufsicht schwach rostbraun. Die Flüssigkeit veränderte sich während der Dialyse nicht und lieferte, in beschriebener Weise behandelt, das feste Kolloid in Form einer blauschwarzen Masse, deren Goldgehalt **30,77 Proz.** betrug. Noch höhere Konzentrationen an Gold in den festen Kolloiden, die sich nach diesem Verfahren bereiten lassen, anzureichern, ist uns bisher nicht gelungen. Präparate mit höheren Goldgehalten scheinen nicht mehr vollständig reversibel zu sein.

Wir behalten uns weitere Untersuchungen über die Verwertung der Saponine in kolloid-chemischer Beziehung ausdrücklich vor.

Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug.

II. Hefephosphorprotein im Solzustand als Fermentkolloid

Von A. Fodor.

(Eingegangen am 18. April 1921.)

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.)

Den Gegenstand der I. Mitteilung über den Kolloidzustand der Proteine des Hefeauszuges bildete das Hefesaftprotein r in alkalischer Lösung¹⁾, in welcher aber letzteres seinen Gehalt an Phosphorsäure infolge Abspaltung einbüßt. Die physikalisch-chemischen Messungen wurden denn auch an dem so gut wie phosphorsäurefreien Derivat vorgenommen, wenigstens konnte in ihm Phosphorsäure qualitativ nicht mehr aufgefunden werden.

Bei weiteren Untersuchungen stellte es sich nunmehr heraus, was in der I. Mitteilung bloß vermutet wurde, daß das ursprüngliche Hefesaftprotein r vom N-Gehalt 14,98 Proz. und P-Gehalt 4,03 Proz. (0,5 g eines Trockenpräparates vom Phosphorprotein hinterließ als Glührückstand Phosphorsäure mit Spuren von Na und Mg) dem denaturierten Zustand des Hefephosphorproteins entspricht, dem Haupteiweißbestand des Hefeauszuges, den K. Thomas²⁾ gleichzeitig mit mir³⁾, wenn auch in phosphorsäureärmerer Zusammensetzung, auffinden konnte. Die Bausteinprüfung, die Thomas vornahm, zeigt, daß es sich um einen kaseinähnlichen Eiweißkörper handelt, und auch mir gelang es nicht, die Anwesenheit von Nukleinsäurebausteinen darin nachzuweisen⁴⁾. Im nicht denaturierten Zustande hatte ich dieses Protein früher⁵⁾ als sog. Säurekoagulum in Händen, das der Denaturierung bei der alkoholischen Abscheidung von r aus Münchner Trockenhefe entging, aus der Hauptmasse der Substanz r durch Wasser herauslösbar war, jedoch in so geringer Menge, daß ihre Reinigung, Identifizierung und Analyse nur in erster Annäherung gelang. Immerhin konnte die zuvor bereits erwähnte Vermutung aufgestellt werden, daß das Säurekoagulum eine nicht denaturierte Form von r vorstellt, daß es ferner fermentative Eigenschaften gegenüber Polypeptiden, die es zu spalten vermochte, besaß. Hierbei ist zu beachten, daß nicht-denaturiert ein ganz relativer Begriff ist und nichts anderes

besagen kann, als daß die Zustandsänderung in einer bestimmten Richtung noch nicht weit genug vorgeschritten ist, um irgendeine bestimmte Eigenschaft, ein ins Auge gefaßtes Vermögen des Kolloids gänzlich zu unterbinden. In diesem Sinne dürfen wir also nur von mehr oder weniger denaturiert reden, und gerade mit Bezug auf die fermentative Wirksamkeit kommt dieses „mehr oder weniger“ noch bedeutend mehr in Frage, als für andere Eigenschaften, z. B. die Löslichkeit, wo das Dispersionsmittel den bestehenden Kolloidzustand doch wieder aufhebt und neue Zustände erzeugt, wiewohl auch hier der Zustand, wie er sich durch Variation des ursprünglichen Dispersitätsgrades ergibt, für letzteren nach erfolgter Dispersion ausschlaggebend ist, was bereits früher nachgewiesen werden konnte⁶⁾.

Wie gesagt, für die fermentative Aktivität des Fermentkolloids, als welches Hefephosphorprotein im nicht-denaturierten Zustande erkannt wurde, kommt der jeweilige Zustand — Dispersitätsgrad, Aufladung des Kolloids durch Ionen usw. — in ganz hervorragendem Maße in Betracht. Einige wenige Hinweise auf eine bereits a. a. O. erfolgte Mitteilung⁷⁾ mögen als Beleg dienen.

Extrahiert man Trockenhefe mit der dreifachen Menge Wasser bei 37° 2 Stunden hindurch, so erhält man ein je nach der Hefegattung mehr oder weniger braungelb bis goldbraun gefärbtes Filtrat mit außerordentlich hohem Beugungsvermögen. Dieser Saft, welcher in der Regel einen Ionenexponenten von etwas weniger als 6 besitzt, zeigt ein sehr starkes Tyndallphänomen, sowie ein überraschend helles und dichtes, von schwingenden Einzelteilchen besätes Gesichtsfeld unter dem Ultramikroskop (Zeiss, Kardiodisystem). Versetzt man den Saft im unverdünnten Zustande mit nHCl, so entsteht wohl eine Trübung, doch läßt sich eine deutliche und gut filtrierbare Ausflockung, wohl wegen der hohen Viskosität des Systems, nicht erzielen. Verdünnt man aber mit der ungefähr vierfachen Wassermenge und säuert

¹⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 58 (1920).

²⁾ K. Thomas, Recherches Biochim. sur les protéiques de la levure (Laval 1919).

³⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 193 (1919).

⁴⁾ A. Fodor, Fermentforschung 4, 209 (1921).

⁵⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 193 (1919).

⁶⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 58 (1920).

⁷⁾ A. Fodor, loc. cit., Fermentforschung 4.

nunmehr an, so erhält man mit der Säuremenge sukzessive sich vermehrende Koagula, die sich in Fraktionen sehr gut abtrennen und am Filter erschöpfend auswaschen lassen. Das letzte Filtrat, das kein Hefephosphorprotein mehr, sondern u. a. nur einen von K. Thomas als Albumin („cérévisine“ genannten) angesprochenen Eiweißkörper enthält, dessen Menge nur etwa $\frac{1}{4}$ der Menge Phosphorproteins beträgt, erscheint optisch beinahe leer und gibt nur auf Salzzusatz eine Fällung von jenem albuminartigen Protein.

Die einzelnen Fraktionen des Hefephosphorproteins geben nach ihrem Auswaschen am Filter und nach gründlichem Verreiben mit Wasser im Achatmörser Dispersionen, die man je nach ihrem Dispersitätsgrad als Sole bzw. grobe Suspensionen (Aufschwemmungen) zu bezeichnen berechtigt ist. Es stellte sich heraus, daß im allgemeinen der Dispersitätsgrad um so größer ist, je geringer der Säurezusatz war, durch den die Ausflockung unternommen wurde, worauf weiter unten eingegangen werden soll.

Was nun die allgemeinen Eigenschaften dieser Sole betrifft, so läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

Makroskopisch erscheinen beständige Sole von ca. 1 Proz. Hefephosphorproteingehalt als stark opaleszente, durchsichtige Flüssigkeiten, die auf Zusatz von einem Tropfen verdünnten Alkalis die Opaleszenz verlieren und ein vollkommen klares Aussehen gewinnen. Säure fällt die alkalische Lösung, doch ist diese, in Gegenwart von Kochsalz erfolgende Flockung nicht mehr solbildend. Säurezusatz zum Sol selbst bringt die Opaleszenz nicht zum Verschwinden, bei großer Säuremenge tritt unvollkommene Flockung auf. Konzentrierte Salzlösungen bewirken gleichfalls nicht mehr solbildende Koagula, ferner geben die Sole in zusatzfreiem Zustande starke Hitzekoagulation.

Das ultramikroskopische Verhalten illustriert der folgende, aus der früheren Mitteilung⁸⁾ entlehnte Versuch:

Die Ausflockung des Phosphorproteins aus dem Hefeauszug wurde in drei Fraktionen vorgenommen: λ_1 — λ_3 . Gleichzeitig erfolgte die Prüfung der Azidität in den jeweiligen Filtraten:

| | | |
|-------------------------|-----------|-----------------------|
| Filtrat von λ_1 | besaß als | pH: 4,92 |
| „ „ λ_2 „ | „ | pH: 4,50 (Hauptmenge) |
| „ „ λ_3 „ | „ | pH: 4,18. |

⁸⁾ A. Fodor, loc. cit. Fermentforschung 4.

Ultramikroskopisches Bild:

| | |
|---|---|
| Sol λ_1 : | Sol λ_2 : |
| Sehr dichtes helles Feld, beinahe alles in Brown'scher Bewegung. Wenig Aggregate. | Dichtes helles Feld mit weniger Bewegung und vielen traubenförmigen Aggregaten. |

Sol λ_3 :
Dichtes Feld mit vornehmlich großen Aggregaten. Bewegung nur vereinzelt.

Aktivität der Sole gegenüber vierprozentiger Glyzyl-1-leuzin-Lösung:

In einer Serie wurden je 2 ccm der Dipeptidlösung mit ebensoviel H_2O und mit je 2 ccm der einzelnen Sole vereinigt. Temperatur = 35° . Je 2 ccm der Reaktionsgemische wiesen nach Sørensen's Methode der Formoltitration nach 260 Minuten folgenden Zuwachs an Aminostickstoff auf:

| | | |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| Versuch mit λ_1 : | λ_2 : | λ_3 : |
| entspr. 1,60 ccm n_{50} NaOH | 1,38 ccm | 0,08 ccm. |

In einer zweiten Serie wurde statt mit 2 ccm H_2O mit je 3 ccm einer $\frac{1}{15}$ molaren Natriumphosphatlösung (Na_2HPO_4) verdünnt. Zuwachs nach 18 Stunden:

| | | |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| Versuch mit λ_1 : | λ_2 : | λ_3 : |
| entspr. 3,26 ccm n_{50} NaOH | 4,60 ccm | 1,51 ccm. |

Gleichzeitig wurde aber die Brown'sche Bewegung, die im Sol λ_3 nicht oder kaum vorhanden war, durch den Phosphatzusatz partiell wieder hervorgerufen.

Man sieht also, daß die Aktivität parallel mit dem Dispersitätsgrade abnimmt. Ferner zeigten ultramikroskopische Versuche, in denen statt Phosphats verdünnte NaOH-Lösung zum Sol zugesetzt wurde, daß bei Sol λ_3 die Lauge vornehmlich zur Dispersitätserhöhung der Aggregate verbraucht, indes bei den von vornherein feiner dispergierten Solen ($\lambda_1 + \lambda_2$), der erste Laugetropfen (1 ccm Sol + 1 Tropfen NaOH n_{50}) sogleich zur Hydratation verwendet wird, wodurch das Gesichtsfeld rascher als bei λ_3 dunkel erscheint. Bei der Hydratation wird die Zahl der sichtbaren Teilchen bedeutend herabgesetzt, wogegen aber die verbleibenden in äußerst lebhafter Schwingung geraten.

Eine Reaktivierung von ähnlich λ_3 inaktiven Solen kann nicht allein durch alkalische Phosphatlösung, sondern durch verdünnte Lauge allein bewirkt werden; ganz besonders gelingt die Aktivierung und Reaktivierung mit Hilfe von Gemischen verdünnter Lauge + Neutralsalz in besonderen Konzentrationsintervallen. Die Wirkung ist hier bedeutend stärker als durch die einzelnen Ingredienzien der Mischung allein in gleicher Konzentration.

Im Hefephosphorprotein, dessen chemische Einheitlichkeit keine geringere Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nimmt, als jene anderer Proteine ähnlicher Beschaffenheit, z. B. des Kaseins, ist zum ersten Male ein Stoff nachgewiesen worden, an dessen physikalischen Zustand die Fermentwirkung in sichtbarer Weise gebunden ist. Es ist ein Fermentkolloid.

Die folgenden Versuche sind gemacht worden, um die Kolloidnatur des Phosphorproteins zu definieren. Dieses Ziel wird hauptsächlich in der II. Versuchsserie verfolgt, indes die I. Serie sich noch mit dem aus Alkali mehrmals umgefällten, d. h. phosphorsäurefreien Hefesaftprotein (= Phosphorprotein minus Phosphorsäurerest) beschäftigt, lediglich in der Absicht, Vergleiche mit dem phosphathaltigen Material zu ermöglichen. Die III. Versuchsserie endlich besitzt Fermentstudien zum Gegenstande, um an diesen gewisse Ansichten zu prüfen, die sich aus den früheren Reihen ergaben.

Eine Prüfung des Verhaltens unseres Hefephosphorproteins in alkalischer Lösung, wie es mit dem Protein r geschah⁹⁾, ist aus dem Grunde illusorisch, weil ersteres auch in verdünnt alkalischer Lösung Phosphorsäure langsam ständig abspaltet und infolge dieser Zersetzung allmählich dem gleichen Zustand entgegengeht, welcher dem phosphorfreien Protein r entspricht. Ist doch Protein r nur eine physikalische Modifikation — ein Zustand — des Phosphorproteins.

Aber nicht nur aus dem Grunde ist das Phosphorprotein aus Hefe ein Stoff, dem der Kolloidchemiker Interesse abgewinnen kann, weil es als Fermentkolloid wirksam ist; es ist zugleich das bisher einzig dastehende Protein, welches, aus seinem nativen Milieu einmal losgelöst, ohne elektrolytische Zusätze imstande ist, ultraviolette suspensioide Systeme mit Wasser als Dispersionsmittel (Sole) zu bilden. Bekanntlich sind Albumine und Gelatine selbsthydratisierbar, d. h. sie bilden mit Wasser allein so stark hydrophile Systeme, daß ihre Lösungen so gut wie optisch leer erscheinen. Globuline bilden nur auf Zusatz von Elektrolyten disperse Systeme und das gleiche Verhalten weisen die bekannten Phosphorproteine auf (Kasein usw.). Bei den meisten dieser letzteren bewirkt der bisher eingeschlagene Weg zu ihrer Reinigung eine Denaturierung, so das Entfetten des Kaseins usw. Ich halte aber die

Möglichkeit als bestehend, durch eine geeignete Methode diese Veränderung vermeiden zu können und glaube, daß die Darstellung nicht-denaturierter Proteine über ihre kolloidchemischen Eigenschaften und biologischen Funktionen interessante Resultate zutage fördern würde.

1. Versuchsserie.

Das Flockungsoptimum des Hefesaftproteins r. Getrocknetes Hefesaftprotein r wurde wie früher mit verdünnter Lauge pepetisiert, die filtrierte Lösung mit verdünnter Säure gefällt und das ausgewaschene Produkt aus verdünnter Lauge ein zweites Mal umgefällt. Schließlich wurde eine Lösung hergestellt, die 2 g der Substanz r nebst 5 ccm $\frac{1}{10}$ n Natronlauge in 250 ccm enthielt: Lösung P.

Lösung P wurde zu folgenden Flockungsversuchen verwendet. Die Bestimmung der (H^+) erfolgte mittelst p-Nitrophenols nach Sörensen's Indikatorenmethode. Als Vergleichslösung diente Zitrat - NaOH-Gemisch.

1. 10 ccm Lösung P + 10 ccm Wasser + Säure bis zur sofortigen deutlichen Flockung unter Zusammenballung und Senkung.

| Säure | ccm | p _H der Filtrate |
|--|--------------|-----------------------------|
| $\frac{1}{100}$ n Salzsäure | 1,95 1,98 | 6,6 |
| $\frac{1}{100}$ n Essigsäure | 2,60 | 6,5 |
| $\frac{1}{100}$ n Schwefelsäure | 1,95 | 6,7 |
| $\frac{1}{100}$ n Oxalsäure | 2,30 | 6,7 |
| $\frac{1}{100}$ n Phosphorsäure | 5,90 | 6,4 |
| $\frac{1}{5}$ n prim. Kaliphosphat | 3,75 | 5,6 |
| $\frac{1}{5}$ n Natriumzitrat | 1,25 | 5,4 |

2. n ccm Lösung P + 20- n ccm Wasser + $\frac{1}{100}$ n Essigsäure bis zur deutlichen Flockung unter Zusammenballung und Senkung.

| ccm P | ccm H ₂ O | p _H des Filtrates |
|--------|----------------------|--|
| n = 10 | 20-n = 10 | 6,6 |
| 5 | 15 | 6,6 |
| 1 | 19 | keine Flockung, auch nicht nach 24 Stunden |

3. a) 10 ccm P + 1,5 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH + 8 ccm H₂O b) 10 ccm P + 3 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH + 5 ccm H₂O

Zusatz von $\frac{n}{10}$ HCl bis zur schwachen Opaleszenz, dann von $\frac{n}{100}$ Essigsäure bis zur deutlichen Flockung.

p_H im Filtrat: 6,6

p_H im Filtrat: 6,7.

⁹⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 58 (1920).

4. 5 ccm P + 15 ccm Wasser + n ccm $\frac{1}{100}$ n Salzsäure. Resultat des Zusatzes abgewartet (ca. 40 Minuten), sodann filtriert bzw. ultrafiltriert.

| ccm HCl | Modus des Zusatzes | Resultat | Art der Abtrennung | pH des Filtrates |
|----------|--------------------|--|--------------------|------------------|
| n = 1,25 | tropfenweise | deutliche Flockung, langsame Senkung | Filtration | 6,5 |
| 1,25 | sehr rasch | schwache Opaleszenz | Ultrafiltration*) | 6,6 |
| 1,10 | " " | starke Opaleszenz | " | 6,5 |
| 1,10 | tropfenweise | dicke Fällung | | |
| 1,50 | " | Flockung schwer senkbar | | |
| 1,75 | " | unverändert | | |
| 2,00 | " | " | Filtration | 6,4 |
| 1,00 | " | vollständige, grobe Flockung, rasche Senkung | " | 6,6 |
| 1,50 | sehr rasch | Lösung bleibt klar | Ultrafiltration*) | 6,5? |

*) Hier war das Ultrafiltrat nicht vollständig eiweißfrei und enthielt Spuren von Protein.

2. Versuchsserie.

A. Versuche über die Flockung von Hefephosphorprotein λ_n .

1 g Substanz λ_n wurde mit Alkali in 100 ccm H_2O gelöst. Es erfolgt Quellung. Die Reaktion war gegen Lackmus sehr schwach alkalisch. Nach der Ausflockung der Substanz unter den unten angegebenen Bedingungen wurden die Filtrate auf ihre $(\frac{+}{H})$ mit Hilfe des Indikators Methylrot gegen Zitratmischungen (Sörensen) als Vergleichsflüssigkeiten untersucht.

| Mischung | Veränderung | pH (Filtrat) |
|---|---|--------------|
| 1. 5 ccm Lösung λ_n + 15 Tropfen $\frac{1}{10}$ n HCl + weitere 0,22 ccm $\frac{1}{100}$ n HCl | leichte Trübung sehr langsame Flockung | 4,50 |
| 2. 5 ccm Lösung λ_n + 3 Trpf. Essigsäure $\frac{1}{10}$ n + weitere 0,75 ccm Essigsäure $\frac{1}{100}$ n | Trübung sehr langsame Flockung | 4,50 |
| 3. 5 ccm Lösung λ_n + 23,5 ccm $\frac{1}{5}$ n K_2HPO_4 | keine Fällung | — |

Aus vierfach verdünntem Mazerationssaft Berliner obergäriger Hefe wurde das Phosphorprotein mittelst $\frac{1}{10}$ n HCl fraktioniert ausgeflockt und in zwei Fraktionen erhalten. Fraktion I wurde in Wasser aufgeschwemmt und durch inniges Verreiben zu einem Sol dispergiert. Fraktion II, die bedeutend gröber ausflockte, wurde ähnlich behandelt; die aus ihr erhaltene Suspension war nicht fein genug, um ein beständiges Sol zu liefern, so daß erstere bald zur Sedimentation gelangt. Versuche:

4. 20 ccm Suspension aus Fraktion I + 10 Tropfen $\frac{1}{10}$ n NaOH
5. 20 ccm Suspension aus gleichen Teilen von Fraktionen I und II + 5 Tropfen $\frac{1}{10}$ n NaOH
6. 20 ccm Suspension aus Fraktion II + 5 Tropfen $\frac{1}{10}$ n NaOH.

Zu den transparent gewordenen Mischungen wurde allmählich $\frac{1}{100}$ n Essigsäure hinzugefügt und eine langsam eintretende Flockung abgewartet. Sodann wurden die Filtrate (in Fall 4 war öftere Filtration notwendig) auf $(\frac{+}{H})$ untersucht:

pH in allen drei Fällen = 5,10.

7. 2 ccm Sol (frisch dargestellt aus Hefesaft) + 7 ccm H_2O + 6 Tropfen $\frac{1}{10}$ n NaOH (Lackmusneutralität)
8. 2 ccm Sol (wie in 7) + 1 „ H_2O + 12 Tropfen $\frac{1}{10}$ n NaOH (deutlich lackmusalkalische Reaktion).

Je 1 ccm der Mischungen verbraucht zur vollständigen und sofortigen Flockung an $\frac{1}{100}$ n Essigsäure:

- a) sofort 1,05 ccm im Filtrat pH = 5,2 bis 5,3; 2,00 ccm pH = 5,1 bis 5,2;
- b) nach 23 Stunden 1,05 ccm (Zimmertemperatur) erst bei 3,35 ccm langsame unvollständige Flockung. 1,85 „ vollständige Flockung. 3,20 „

Beide Proben wurden nach 23 Stunden zu je 1 ccm mit verdünnter Säure neutralisiert, mit gleichen Mengen gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt und aufgekocht. Die so entweißten Filtrate wurden auf freie Phosphorsäure durch Kochen mit Ammonmolybdat + HNO_3 unter genau gleichen Bedingungen geprüft:

Starker gelber Niederschlag.

Sehr geringer gelber Niederschlag.

B. Ueberführungs-Versuche. Sie wurden im von L. Michaelis angegebenen U-förmigen Apparat ausgeführt. Spannung = 220 Volt.

1. Es wurden folgende zwei Lösungen dargestellt:

a) Substanz λ_n + 50 ccm H_2O + 4 ccm $NaOH \frac{1}{10} n$.
b) 50 ccm H_2O + 4 ccm $NaOH \frac{1}{10} n$.

Anordnung für die Ueberführung:

$Ag \mid NaCl \mid \text{Lösung b} \mid \text{Lösung a} \mid \text{Lösung b} \mid CuCl_2 \mid Cu$
Anoden- Kathoden-
schenkel schenkel

Der Strom war recht schwach. In ca. 20 Minuten war ein Viertel des Anodenschenkels mit der hellbräunlichen Lösung aus a gefüllt. Demgemäß gab die Anodenflüssigkeit starke Eiweißproben, nicht aber die Kathodenflüssigkeit.

$Ag \mid NaCl \mid 5 \text{ ccm Phosphatmischung} \mid 5 \text{ ccm Phosphatmischung} \mid CuCl_2 \mid Cu$
 $p_H = 8 + 5 \text{ ccm } H_2O \mid p_H = 8 + 5 \text{ ccm } H_2O$

12 Minuten Strom (keine Erwärmung).

Anodenflüssigkeit: positive Spieglerprobe, nach längerem Stehen Flockung mit dem Reagens.

Kathodenflüssigkeit: negativ mit Spiegler's Reagens.

4. Sol + Säure. Aus Hallischer Hefe frisch bereitetes Fermentol wurde zur Ueberführung verwendet. Als Anoden- und Kathodenflüssigkeit diente dest. Wasser:

$Ag \mid NaCl \mid H_2O \mid Sol \text{ ev. } + \text{ Zusatz } \mid H_2O \mid CuCl_2 \mid Cu$
Spannung 220 Volt. Dauer der Ueberführung ca. 2 Stunden.

a) Sol allein wandert ziemlich stark anodisch (drei verschiedene Sole untersucht); $p_H = 4,74$ (elektrometrisch)

b) 20 ccm Sol + 1 Trpf. $\frac{1}{10} n HCl$: kathodisch; $p_H = 3,98$

c) 20 ccm Sol + 5 Trpf. $\frac{1}{10} n HCl$: kathodisch; $p_H = 2,83$

d) 20 ccm Sol + 6 Trpf. $\frac{1}{10} n HCl$: kathodisch, stärkere Wanderung als in c).

Der in a) überführte Anteil bildet ein beständiges, durchscheinendes (mastixähnliches) System, das nach Zusatz von Neutralsalz in der Hitze ausflockt.

5. Bindung der Säure durch die Solteilchen:

$Ag \mid NaCl \mid NaCl \frac{1}{6} n \text{ Lösung} \mid \text{Mischung f} \mid NaCl \frac{1}{6} n \text{ Lösung} \mid CuCl_2 \mid Cu$

Keine Bewegung der sedimentierten Teilchen.

7. Hefephosphorprotein wurde aus der gleichen Berliner Hefe im gröbsten Zustande

2. Zu je 25 ccm der Lösungen a und b wurden behufs Entladung je 10 ccm $\frac{1}{10} n$ Kaliumchloridlösung gefügt. Weder eine anodische, noch kathodische Wanderung war zu beobachten. Die Anordnung war:

$Ag \mid NaCl \mid \text{Lösung b} \mid \text{Lösung a} \mid \text{Lösung b} \mid CuCl_2 \mid Cu$
 $+ KCl \mid + KCl \mid + KCl$

Die beiden Elektrodenflüssigkeiten reagierten mit Spiegler's Eiweißreagens nicht.

3. In diesem Versuch wurde die gewohnte Fermentspaltungsmischung bei optimalen Bedingungen der (H^+) überführt:

3 ccm Glyzyl-l-leuzin vierprozentig

5 „ Phosphatgemisch $p_H = 8$

2 „ Sol (frisch aus Hefesaft).

Anordnung:

a) 20 ccm Sol b) 20 ccm H_2O
5 Trpf. $\frac{1}{10} n HCl$ 5 Trpf. $\frac{1}{10} n HCl$
 p_H (elektrometrisch ermittelt)
 $= 3,03$ $p_H = 3,03$.

6. Sol + Lauge. Sol aus Berlin. Oberhefe, gröbere Fraktion.

a) Sol allein in folgender Anordnung:

$Ag \mid NaCl \mid H_2O \mid Sol \mid H_2O \mid CuCl_2 \mid Cu$

In 20 Minuten anodische Wanderung: +

b) 20 ccm gleiches Sol + 5 Trpf. $NaOH \frac{1}{10} n$; Habitus des Sols: opak.

In 20 Minuten anodische Wanderung: ++

c) 20 ccm des Sols + 15 Trpf. $NaOH \frac{1}{10} n$; Habitus durchscheinend, vollständig hydratisiert.

In 30 Minuten: keine nachweisbare Wanderung:

d) Mischung c) + 10 Tropfen $HCl \frac{1}{10} n$; Habitus opak.

In 20 Minuten: sehr schwache anodische Wanderung: (+).

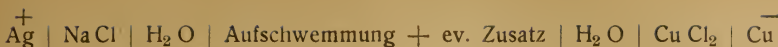
e) Mischung d) + 5 Trpf. $HCl \frac{1}{10} n$; Flockung.

In 30 Minuten: keine Wanderung, sondern Sedimentation. Die Anordnung war bei b) bis e) wie bei a).

f) Mischung e in folgender Anordnung:

abgeschieden. Die Aufschwemmung der Teilchen in Wasser fällt in wenigen Minuten der Sedimentation anheim.

Anordnung:



a) Aufschwemmung ohne Zusatz: Sedimentation.

b) 20 ccm Aufschwemmung + 3 Trpf. NaOH $\frac{1}{10}$ n. Ein Teil des Proteins wird dispergiert und bildet ein durchscheinendes, opakes Sol. Ein nicht unerheblicher Teil bleibt sedimentationsfähig.

Sehr deutliche, anodische Wanderung.

c) Ueberalkalisierung. Es tritt vollständige Durchsichtigkeit ein. Keine Wanderung.

d) Zu c) wurde gesättigte Ammonsulfatlösung bis zur starken Opaleszenz gefügt. Der Habitus ist ähnlich, wie in b), doch erfolgt unmittelbar keine Sedimentierung. Wanderung ist nicht nachweisbar.

3. Versuchsserie

Fermentversuche mit Solen verschiedener Herkunft und diverse Dispersitätsgrade.

Die beiden in Tabellen I bis V verwendeten Sole bzw. Aufschwemmungen unterscheiden sich nach Herkunft, Darstellung und Feinheit wie folgt:

Sol der Tab. I. Getrocknete Berliner obergärige Betriebshefe (Hochschulbrauerei) wurde mit der dreifachen Wassermenge „mazeriert“ (37°, 2 Stunden) und der Saft im vierfach verdünnten Zustande mit 1 n HCl fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen wurden abfiltriert, am Filter mit Wasser erschöpfend ausgewaschen und mit Wasser zu einem Sol innig verrieben. Letzteres besitzt die in der Einleitung dargestellten Eigenschaften. Es wurden drei Fraktionen erhalten, von welchen die erste vom höchsten Feinheitsgrade war und hier als Fraktion I bezeichnet wird. Fraktion II ist gröber, Fraktion III gelangte hier nicht in Verwendung. Fraktion I wurde außerdem noch in der Weise verfeinert, daß sie im Eisschrank 24 Stunden hindurch sedimentiert wurde. Es gelangte nur das opake über den geringen Bodensatz stehende Sol zum Versuch.

Der Gehalt des Sols an Hefephosphorprotein beträgt auf Grund mehrerer N-Bestimmungen ca. 1 Proz.

Sol der Tab. II. Alte getrocknete Hefe unbekannter Herkunft, jedoch dadurch ausgezeichnet, daß ihre Extrakte auffallend grobe Fällungen mit Säure ergeben, und daß dementsprechend die Sole nicht die Feinheit der in Tab. I usw. verwendeten obergärigen Hefe Berlin erreichen. Fraktion I.

Sol Tab. III. A und B: Herkunft wie in Tab. II. Fraktion I—III vereinigt. Das Sol enthält also neben vielen groben und sich ziemlich rasch sedimentierenden auch feine Teilchen in genügender Zahl, damit die Sedimentierung nach etwa 24 Stunden nicht vollständig eingetreten sei. Die feinsten und feinen Teilchen besitzen zu letzterer keine Neigung. — C: wie in Tab. I.

Sol Tab. IV. Wie Tab. II. Fraktion I.

Sol Tab. V. Dieses Sol wurde aus Berliner Oberhefe bereitet, indem der vierfach verdünnte Trockenhefeauszug mit Säureüberschuß gefällt wurde. Es stellte also in Wirklichkeit eine Suspension der Fraktion III dar. Ultramikroskopisch bestand letztere aus Aggregaten mit spärlicher Zahl schwingender Einzelteilchen. Es wurde mit verdünnter Lauge unter Erhaltung der streng neutralen Reaktion (gegen Lackmus) zur Quellung gebracht und in diesem Zustande 16 Stunden hindurch bis zur Verwendung aufbewahrt.

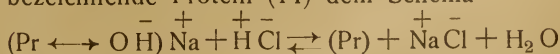
Diskussion der experimentellen Befunde.

1. Versuchsserie. Die Versuche 1—3 dieser Serie ergeben, daß das Flockungsoptimum des aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren verschiedener Gattung und Stärke ausgeflockten Hefesaftproteins r (d. h. die phosphorsäurefreie denaturierte Modifikation des Hefephosphorproteins) einen p_H -Wert von 6,6 im Mittel besitzt. Eine Ausnahme macht offenbar die Phosphorsäure mit dem Wert 6,4, so dann besonders die angewandten sauren Salze Kaliumphosphat und Natriumzitrat. Für ersteres wurde 5,6, für letzteres 5,4 gefunden. Die

Meinung, daß ausschließlich die $\overset{+}{\text{H}}$ für die Flockungssazidität bestimmend ist, muß also als hinfällig angesehen werden, und es kommen noch andere Einflüsse in Betracht. Die Wirkung

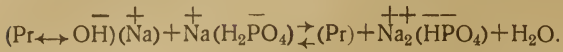
der $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen und jene der Anionen der Salze sind einander entgegengesetzt. Während erstere

die Entladung der mit OH^- -Ionen aufgeladenen Proteingrenzfläche bewirken, wobei das entladene und nach Wo. Ostwald¹⁰⁾ als isolabil zu bezeichnende Protein (Pr) dem Schema



¹⁰⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Praktikum (Dresden und Leipzig 1920).

entsprechend zur Flockung gelangt, trachtet das Phosphation — und ähnlich wirkt offenbar das Zitrat — das Protein durch Aufladung zu stabilisieren:



Gerade das (alkalisch reagierende) sekundäre Natriumphosphat, bzw. das $(\text{HPO}_4)^-$ -Ion und $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ -Ion scheinen solche stabilisierende Faktoren zu sein und das Bestreben zu besitzen, durch Bildung von Heteroionen der Form



die Flockung zu hemmen. Erst die Zuführung größerer Mengen verdrängender und entladender H^+ -Ionen vermag diese Wirkung zu paralysieren, was sodann eine Verschiebung des Flockungsoptimums in saurere Intervalle zur Folge hat. Aus diesem Grunde kann das mit Phosphorsäure allein sich ergebende Flockungsoptimum nicht bedeutend niedrigere pH -Werte besitzen, als

Tabelle I.

| A | Mischung | Temperatur | Zeit in Minuten | 2 ccm Mischung verbrauchen an $\frac{n}{50} \text{ NaOH}$ | Korrigiert auf Grund der Kontrolle | Zunahme | pH |
|----|---|------------|-----------------|---|------------------------------------|---------|-------------|
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin, ca. 4 Proz. | 37° | 0' | 8,52 | 5,09 | 0,30 | 5,46 |
| | 5 „ Phosphatmischung $\text{pH} = 5$ | | 375' | 9,29 | 5,39 | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0' | 3,43 | | 0,47 | |
| | | | 375' | 3,90 | | | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-leuzin | 37° | 0' | 8,23 | 5,07 | 1,05 | — |
| | 5 „ Phosphatmischung $\text{pH} = 6$ | | 375' | 9,97 | 6,12 | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0' | 3,16 | | 0,69 | |
| | | | 375' | 3,85 | | | |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-leuzin | 37° | 0' | 6,64 | 5,01 | 1,91 | 6,79 |
| | 5 „ Phosphatmischung $\text{pH} = 7$ | | 375' | 9,51 | 6,92 | | |
| | 2 „ Sol | | | | | | |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0' | 1,63 | | 0,96 | |
| | | | 375' | 2,59 | | | |
| B. | | | | | | | |
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin, ca. 4 Proz. | 37° | 0' | 6,65 | 5,00 | 2,23 | *6,89 |
| | 5 „ Phosphatmischung $\text{pH} = 7$ | | 330' | 9,38 | 7,23 | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0' | 1,65 | | 0,50 | |
| | | | 330' | 2,15 | | | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-leuzin | 37° | 0' | 5,36 | 4,90 | 1,83 | 7,20 |
| | 5 „ Phosphatmischung $\text{pH} = 8$ | | 330' | 7,62 | 6,73 | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0' | 0,46 | | 0,43 | |
| | | | 330' | 0,89 | | | |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-leuzin | 37° | 0' | 4,80 | | 1,57 | — |
| | 0,5 „ $\frac{n}{10} \text{ NaOH}$ | | 330' | 6,80 | | | |
| | 4,5 „ H_2O | | | | | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 3a | Da Kontrolle bei der Formoltitration sogleich Rotfärbung gibt, wurde in 3 die Aenderung der Kontrolle 2a, d. h. 0,43 ccm berechnet. | | | | | | |
| 4 | 3 ccm Glyzyl-leuzin | 37° | 0' | 4,23 | | 1,32 | 7,57 |
| | 1 „ $\frac{n}{10} \text{ NaOH}$ | | 330' | 5,98 | | | |
| | 4 „ H_2O | | | | | | |
| | 2 „ Sol I | | | | | | |
| 4a | wie 3a | | | | | | |

Bemerkung: Sol I in A und B stammen nicht von der gleichen Darstellung.

Tabelle II.

| A. | Mischung | Temperatur | Zeit in Minuten | 2 ccm Mischung verbrauchen an $n/50$ NaOH | Korrigiert | Zunahme | p _H |
|----|---|------------|-----------------|---|-------------------|---------|----------------|
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin, ca. 4 Proz. . 5 „ Phosphatmischung p _H = 6 . 2 „ Sol | 37° | 0 237 | 9,59 11,55 | 6,19 7,30 | 1,11 | 5,30 |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 237 | 3,40 4,25 | | 0,85 | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-leuzin 5 „ Phosphatmischung p _H = 7 . 2 „ Sol | 37° | 0 237 | 7,78 11,10 | 6,03 8,32 | 2,29 | — |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 237 | 1,75 2,78 | | 1,03 | |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin 5 „ Phosphatmischung p _H = 8 . 2 „ Sol | 37° | 0 237 | 6,78 10,41 | 6,15 8,90 | 2,75 | 6,91 |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 237 | 0,63 1,50 | | 0,87 | |
| 4 | 3 ccm Dipeptid 4 „ Phosphatmischung p _H = 8 . 1 „ $\frac{1}{10}$ n NaOH 2 „ Sol | 37° | 0 237 | 5,58 9,43 | 3,85 (ab 0,87) | 2,98 | 7,20 |
| 4a | wie 4, statt Dipeptid: H ₂ O . . Rot | | | | | | |
| B. | | | | | | Zunahme | |
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin 5 „ Phosphatmischung p _H = 6 . 1,5 „ NaCl 9‰ 2 „ Sol | 37° | 0 180 | 8,47 10,47 | 5,29 6,54 | 1,25 | 5,44 |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 180 | 3,13 3,93 | | 0,80 | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin 5 „ Phosphatmischung p _H = 7 . 1,5 „ NaCl 9‰ 2 „ Sol | 37° | 0 180 | 7,17 10,56 | 5,43 7,94 | 2,51 | 6,80 |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 180 | 1,74 2,62 | | 0,88 | |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin 5 „ Phosphatmischung p _H = 8 . 1,5 „ NaCl 9‰ 2 „ Sol | 37° | 0 180 | 6,06 10,00 | 5,42 8,58 | 3,16 | *7,17 |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H ₂ O . . | 37° | 0 180 | 0,64 1,42 | | 0,78 | |
| 4 | 3 ccm Glyzyl-1-leucin 1 „ $\frac{1}{10}$ n NaOH 4 „ Phosphatmischung p _H = 8 . 1,5 „ NaCl 9‰ 2 „ Sol | 37° | 0 180 | 5,30 8,78 | 3,48 ab 0,78 | 2,70 | 7,58 |
| 4a | wie 4, statt Dipeptid: H ₂ O . . Rot | | | | | | |

Tabelle III.

| A. | Mischung | Temperatur | Zeit in Minuten | 2 ccm Mischung verbrauchen an n_{50} NaOH | Korrigiert | Zunahme | pH |
|----|---|------------|-----------------|---|------------|---------|---------|
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin, 4 Proz. | 37° | 0* | 9,60 | 6,36 | 0,70 | 5,30 |
| | 5 „ Phosphatmischung p _H = 6 | | 235* | 10,68 | 7,06 | | |
| | 2 „ Sol | | | | | | |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 235 | 3,24 3,62 | | 0,38 | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin | 37° | 0 | 8,12 | 6,55 | 0,99 | — |
| | 5 „ Phosphatmischung p _H = 7 | | 235 | 9,68 | 7,54 | | |
| | 2 „ Sol | | | | | | |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 235 | 1,57 2,14 | | 0,57 | |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin | 37° | 0 | 6,88 | 6,66 | 1,73 | 7,20 |
| | 5 „ Phosphatmischung p _H = 8 | | 235 | 9,15 | 8,39 | | |
| | 2 „ Sol | | | | | | |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 235 | 0,22 0,76 | | 0,54 | |
| B. | | | | | | | |
| 1 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin | 37° | 0 | 6,90 | 6,49 | 1,18 | 7,20 |
| | 5 „ Phosphatmischung p _H = 8 | | 235 | 8,37 | 7,67 | | |
| | 2 „ Sol A*) | | | | | | |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 235 | 0,41 0,70 | | 0,29 | |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin + 4 ccm Phosphatmischung p _H = 8 + 1 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH + 2 ccm Sol | 37° | 0 235 | 5,77 7,40 $\frac{1,63}{-0,29}$ | | 1,34 | *7,65 |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin + 3 ccm Phosphatmischung p _H = 8 + 2 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH + 2 ccm Sol | 37° | 0 235 | 4,69 6,13 $\frac{1,44}{-0,29}$ | | 1,15 | (ca. 8) |
| C. | | | | | | | |
| 1 | 1,5 ccm Glyzyl-1-leuzin, 4 Proz. | 37° | 0 | 4,72 | 3,34 | 0,92 | 5,30 |
| | 2 „ Phosphatmischung p _H = 6 | | 214 | 5,76 | 4,26 | | |
| | 1 „ Sol I | | | | | | |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 214 | 1,38 1,50 | | 0,12 | |
| 2 | 1,5 ccm Glyzyl-1-leuzin | 37° | 0 | 4,08 | 3,35 | 1,62 | 6,90 |
| | 2 „ Phosphatmischung p _H = 7 | | 214 | 5,75 | 4,97 | | |
| | 1 „ Sol I | | | | | | |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 214 | 0,73 0,78 | | 0,05 | |
| 3 | 1,5 ccm Glyzyl-1-leuzin | 37° | 0 | 3,62 | 3,40 | 1,67 | 7,20 |
| | 2 „ Phosphatmischung p _H = 8 | | 214 | 5,30 | 5,07 | | |
| | 1 „ Sol I | | | | | | |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H ₂ O | 37° | 0 214 | 0,22 0,23 | | 0,01 | |

*) Versuchsserie B wurde 24 Stunden später als A gemacht.

das mit anderen Säuren erzielte, denn hier sind trotz der Entstehung von Phosphationen in größeren Konzentrationen genügend H⁺-Ionen anwesend, um eine völlige Entladung herbeizuführen.

Das Optimum der Flockung ist beim isolablen Protein r keine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration allein, sondern wird durch andere, in der Lösung anwesende bzw. entstehende Ionenarten sehr stark be-

einflußt. Bei dieser Beeinflussung kommen antagonistische Wirkungen in Betracht.

Versuch 2 zeigte, daß die Proteinmenge das Optimum nicht beeinflußt, eine Tatsache, auf die L. Michaelis schon längst hinwies. Dagegen scheint Versuch 3 dafür zu sprechen, daß eine erhöhte Kochsalzkonzentration die Flockung begünstigt, was mit den bekannten Neutralsalzwirkungen recht gut im Einklange steht.

Versuch 4 endlich bringt neuerliche Be-
weise für die namentlich von Wo. Ostwald
oftmals betonte Tatsache, wonach der Flockungs-
vorgang keinen Uebergangspunkt im physikalischen Sinne besitzt, sondern lediglich einen kontinuierlich verlaufenden Prozeß vorstellt, welcher je nach den äußeren Bedingungen verzögert bzw. beschleunigt werden kann, ohne seinem inneren Wesen nach verändert zu werden. Das Flockungsoptimum wird dabei nicht verschoben, und es kommt der p_H -Wert zwischen

6,5 und 6,6 zu liegen. Der niedrige Wert von 6,4 rührt selbstverständlich von der großen Säuremenge her, die in diesem Falle angewandt wurde.

Tropfenweises Hinzufügen der Säure bewirkt eine rasche und vollständige Ausflockung, während ein sehr rasches Ueberrumpeln mit der gleichen Säuremenge noch keine Flockung, sondern höchstens eine Opaleszenz hervorruft. Eine Flockung entsteht hier erst nach längerem, mehrstündigen Stehen.

Fügt man 1,50 ccm $1/100$ n Salzsäure tropfenweise hinzu, so entsteht ein allerdings schwer senkbares, jedoch vollständiges Koagulum, das filtriert werden kann. Wird aber die gleiche Säuremenge rasch hinzugefügt, so bleibt die Lösung völlig klar, indem diese Säuremenge hier bereits wieder dispergierend wirkt. Ob also eine bestimmte Säurekonzentration eine „Lösung“ des Proteins bewirken kann oder nicht, hängt, wie man sieht, in letzter Linie wiederum nur

Tabelle IV.

| 1 | | | | 2 | | | |
|--|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| 1a (Kontrolle) | | | | 2a (Kontrolle) | | | |
| 3 ccm Glyzyl-1-leuzin | 4,5 ccm H ₂ O | 5 „ Phosphatmisch. | 5 „ Phosphatmisch. | 3 ccm Glyzyl-1-leuzin | 4,5 ccm H ₂ O | 5 „ Phosphatmisch. | 5 „ Phosphatmisch. |
| 2 „ Sol | 2 „ Sol | $p_H = 7$ | $p_H = 7$ | 2 „ Sol | 2 „ Sol | $p_H = 8$ | $p_H = 8$ |
| 1,5 „ H ₂ O | | | | 1,5 „ H ₂ O | | | |
| Je 1 ccm entspricht einer Zunahme von: | | | | | | | |
| 0 Min. | $n_{/50}$ NaOH | Korrig. | $n_{/50}$ NaOH | 0 Min. | $n_{/50}$ NaOH | Korrig. | $n_{/50}$ NaOH |
| 30 „ | 0,47 ccm | 0,36 ccm | 0,11 ccm | 30 „ | 0,46 ccm | 0,46 ccm | — |
| 60 „ | 1,05 „ | 0,84 „ | 0,21 „ | 60 „ | 1,00 „ | 1,00 „ | — |
| 90 „ | 1,26 „ | 1,05 „ | 0,21 „ | 90 „ | 1,29 „ | 1,21 „ | 0,08 ccm |
| 140 „ | 1,59 „ | 1,19 „ | 0,40 „ | 140 „ | 1,69 „ | 1,48 „ | 0,21 „ |
| 216 „ | 2,06 „ | 1,39 „ | 0,67 „ | 214 „ | 2,01 „ | 1,77 „ | 0,24 „ |
| $p_H = 6,90.$ | | | | $p_H = 7,20.$ | | | |

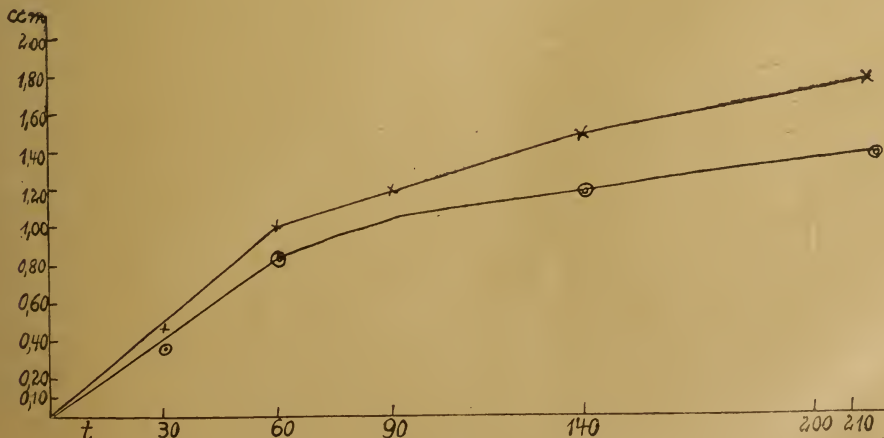


Fig. 1

Tabelle V.

| | Mischung | Temperatur | Zeit in Minuten | 2 ccm Mischung verbrauchen an $n_{/50}$ NaOH | Korrigiert | Zunahme |
|----|--|------------|-----------------|--|--------------|---------|
| 1 | 3 ccm Glyzyl-leuzin, ca. 4 Proz. 5 „ Phosphatmischung $p_H = 6$ 2 „ Sol | 37° | 0 195 | 9,92 10,39 | 3,71 4,02 | 0,16 |
| 1a | wie 1, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0 195 | 3,71 4,02 | | 0,31 |
| 2 | 3 ccm Glyzyl-leuzin 5 „ Phosphatmischung $p_H = 7$ 2 „ Sol | 37° | 0 195 | 8,21 8,83 | 6,13 6,30 | 0,17 |
| 2a | wie 2, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0 195 | 2,08 2,53 | | 0,45 |
| 3 | 3 ccm Glyzyl-leuzin 5 „ Phosphatmischung $p_H = 8$ 2 „ Sol | 37° | 0 195 | 7,10 7,79 | 6,13 6,52 | 0,39 |
| 3a | wie 3, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0 195 | 0,97 1,27 | | 0,30 |
| 4 | 3 ccm Glyzyl-leuzin 0,5 „ $n_{/10}$ NaOH 4,5 „ Phosphatmischung $p_H = 8$ 2 „ Sol | 37° | 0 195 | 6,65 7,28 | 6,15 6,70 | 0,55 |
| 4a | wie 4, statt Dipeptid: H_2O | 37° | 0 195 | 0,50 0,58 | | 0,08 |

von der Oberflächenbeschaffenheit des reagierenden Proteins ab. Bei grob ausgeflocktem Protein vermögen 2 ccm $n_{/100}$ HCl keine Dispersion hervorzubringen, wogegen beim Ueberrumpelungsverfahren bereits 1,50 stabilisierend gewirkt haben und nicht einmal Opaleszenz mehr gestatten. Hier wurde dem Protein zur Aggregation keine Zeit gelassen, so daß die Oberfläche sehr fein geblieben ist.

Da aus Tab. I der ersten Mitteilung¹¹⁾ hervorgeht, daß das in saurer Lösung dispergierte Protein r bei Zusatz von Lauge bereits bei $p_H = \text{ca. } 4,60$ ausgeflockt ist, so deckt sich dieses Optimum mit dem beim Ansäuern alkalischer Proteinlösungen erhaltenen nicht. Es geht daraus hervor, daß die Wirkung des bei der Neutralisierung entstandenen Kochsalzes auf die durch (H^+) -Ionen aufgeladene Protein-oberfläche sich von seiner Wirkung auf die mit (OH^-) -Ionen beladene Oberfläche unterscheidet. Diese Sachlage ist nicht weiter merkwürdig, sobald man kritisch ins Auge faßt, daß die Flockung ein zeitlicher Vorgang ist, daß ferner die Reaktionsfähigkeit der Kolloidionen

$(P - \overline{OH})^+ Na$ und $(P - H)^+ Cl^-$
gegenüber entladenden Agenzien in Gegenwart von Neutralsalz nicht identisch zu sein braucht.

II. Versuchsserie. Teil A befaßt sich sodann mit dem Studium des Flockungsoptimums vom Hefephosphorprotein. Das zunächst in Vers. 1—3 verwendete Präparat λ_n stellt eine bereits früher¹²⁾ gebrauchte Trockensubstanz vor, die insofern denaturiert ist, als sie mit Wasser allein keine Sole bilden kann und sich nur unter erheblicher Hydratation (Quellung) in Wasser löst. Diese Lösung ist fermentativ immer noch, wenn auch sehr schwach, aktiv, wird jedoch beim längeren (etwa 20 stündigen) Stehen beinahe völlig inaktiviert, und zwar infolge Abspaltung von Phosphorsäure, die selbst bei neutraler Reaktion der Lösung allmählich erfolgt.

Eine solche gequollene Lösung gibt sodann ein Flockungsoptimum von entspr. $p_H = 4,50$ sowohl mit Salzsäure als auch mit Essigsäure. Saure Phosphatlösung vermochte dieses Proteinsystem nicht auszuflocken.

Versuche 4—6 wurden mit dem aus verschiedenen Fraktionen (s. oben) hergestellten Solen des Phosphorproteins gemacht,

¹¹⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 63 (1920).

¹²⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 58 (1920).

indem zu letzteren im ganz frischen Zustande Lauge gefügt und die so entstandene Lösung sogleich ausgeflockt wurde. Das Flockungsoptimum besaß als p_H -Wert: 5,10, unabhängig von der Feinheit der Fraktion.

Aus Versuch 7 geht hervor, daß man das Flockungsoptimum zwischen $p_H = 5,1$ und $5,3$ zu setzen hat, daß ferner längeres Stehen dieser alkalischen Lösungen infolge Abspaltung der Phosphorsäure eine vollkommene Veränderung der Flockungsbedingungen herbeiführt.

Daß sich also auch hier beim Phosphorprotein, ähnlich wie beim Protein r, außer der (H^+) -Konzentration noch andere Faktoren bei der Bestimmung des Flockungsoptimums geltend machen, geht aus den beschriebenen Versuch deutlich hervor. Insbesondere ist auch in allen Fällen Neutralsalz zugegen, das den Ladungs- und Dispersionszustand des Kolloids

mitbestimmt und daher auch die (H^+) seiner Ausflockung. Immerhin darf behauptet werden, daß bei der in der Versuchsanordnung 4—7 resultierenden geringen Salzkonzentration, wie sie sich bei der Neutralisierung ergibt, die optimale Flockung sich bei Anwendung von Salzsäure und Essigsäure als Flockungsmittel bei etwa $p_H = 5,1$ bis $5,3$ einstellt. Daraus aber folgt, daß durch Abspaltung der Phosphorsäure aus dem Hefephosphorprotein das Flockungsoptimum (in Gegenwart von Salz) von $5,2$ auf $6,6$ (im Mittel) steigt, zugleich aber auch amphotere Eigenschaften auftreten, die ursprünglich, d. h. beim Phosphorprotein, nicht vorhanden waren. Wie Versuch 5 von Teil B der gleichen Serie (II) zeigt, bindet letzteres keine Säure.

Teil B. Zunächst weisen die Versuche 1 und 2 die übrigens selbstverständliche Tatsache nach, daß eine alkalische Lösung von Hefephosphorprotein anodisch wandert, sobald man durch die Kette einen Strom durchsendet. Mit genügend großen Kaliumchloridmengen beschickte alkalische Lösungen dagegen zeigten keinerlei Proteinwanderung, also wandert durch Neutralsalz entladenes und dehydratisiertes Protein weder anodisch, noch kathodisch.

Versuch 3 besagt, daß in der für Fermentversuche getroffenen optimalen Versuchsanordnung das Protein anodisch wandert, und die folgenden Versuche erbringen den Nachweis, daß sich diese anodische Wanderung

auf ein relativ breites Intervall auf der sauren Seite der (H^+) Skala erstreckt, was mit dem Umstande zusammenhängt, daß das Phosphorprotein keine amphoteren Eigenschaften, sondern einen ausgesprochenen Säurecharakter besitzt.

Im Gegensatz zu Vers. 1—3 wurde in Versuch 4 eine Anordnung getroffen, bei welcher der Anoden- und Kathodenraum statt mit leitenden Elektrolytlösungen bloß mit Wasser allein beschickt wurde. Hierbei zeigten das Sol des frisch bereiteten Phosphorproteins, das einen p_H -Wert von $4,74$ besaß, eine rein anodische Wanderung. Zugleich ist dieser Wert die Grenze für die anodische Wanderung, denn schon Zusatz sehr geringer Säuremengen bewirkt kathodische Umladung.

Wir haben hier den paradoxen Fall vor Augen, daß ein Eiweißkörper, welcher, wie Versuch 5 ergibt, was aber schon am anderweitigen allgemeinen Habitus merkbar ist, kein amphoterer Stoff ist, dennoch umgeladen werden kann und gegen Wasser als Außenflüssigkeit sowohl anodisch als auch kathodisch zu wandern vermag. Weitere Aufklärung dieses Falles folgt weiter unten.

Wir sehen in Vers. 6, daß die anodische Wanderung des Sols gegen Wasser mit Alkalizusatz zunächst zunimmt (b gegenüber a stärker +), um bei einem genügenden Ueberschuß an Lauge, bei welchem starke Quellung auftritt, vollständig aufzuhören. Versuch 6 e und f zeigen, daß geflocktes Phosphorprotein weder gegen Wasser, noch gegen Elektrolytlösung wandert, und gemäß Versuch 7 a verhält sich von vornherein grob suspendiertes Protein ebenso.

Der Versuch 7 bringt aber den Nachweis, daß dieses keinerlei Neigung zur Wanderung aufweisende Sediment bei mäßiger Dispersion durch Lauge gegen Wasser wieder deutlich anodisch zu wandern anfängt und daß auch dieses Verhalten beim Ueberalkalisieren, unter Quellung, aufhört. 7d bestätigt den Befund, daß durch Salzlösung dehydratisierte Teilchen nicht wandern (s. Vers. 2).

Zusammenfassend dürfen wir also sagen: Das Hefephosphorprotein bildet beträchtlich sauer reagierende Sole, deren Teilchen im elektrischen Potentialgefälle anodisch wandern. Mit Erhöhung des Dispersitätsgrades erfährt diese Kataphorese eine Steigerung im Effekt, aber nur so

lange, bis nicht stark hydratisierte Eiweißionen auftreten, die nicht mehr als kataphoretisch wandernde Teilchen, sondern als Elektrizitätsleiter in Wirksamkeit treten.

Um nun die Korrelativität der hier beobachtbaren Einzelphänomene festzulegen, d. h. physikalische, chemische und physikochemische Ergebnisse des Experiments unter gemeinsamem Gesichtswinkel zu betrachten, gehen wir vom Teilchen des Phosphorproteinols aus, indem wir zunächst seinen physikalischen Zustand ins Auge fassen. Das Phosphorprotein enthält als wirksame Reaktionsgruppe Phosphorsäure, und zwar sprechen die Analysenbefunde bei Berliner Hefe dafür, daß der Gehalt an letzterer konstant, d. h. unabhängig von der Abscheidungsart des Proteins ist. Sowohl die Abscheidung mit Alkohol als auch jene durch Säure läßt den gleichen P-Gehalt von rund 4 Proz. bestehen. Ob auch andere Hefen die gleiche Zusammensetzung ergeben, ist freilich nicht sicher, und auf Unterschiede muß man sich schon in Anbetracht der großen Beweglichkeit der Phosphorsäuregruppe gefaßt machen.

Die Bindungsform der Phosphorsäure ist unbekannt, allein nach unseren derzeitigen Kenntnissen geurteilt als esterförmig oder „salzförmig“ denkbar. Gegen letztere Bindungsform spricht der Umstand, daß man das Phosphorprotein mit Salzsäure ohne Abspaltung der Phosphorsäure aus Hefeauszügen abscheiden kann. Das allmähliche Eintreten der ersteren spricht gleichfalls für die organische und gegen die „salzartige“ Bindung. Wir wollen also der Verbindung vorläufig das Symbol



geben, wo P_r den unbekannten Proteinkomplex bedeutet. Mehr können wir nicht aussagen, denn weder der Umstand, daß mit schwachen Säuren oder Laugen Phosphorsäure abgespalten wird, noch die beim Glühen zurückbleibende glasige Phosphorsäure geben uns über die Bindung des Phosphorsäurekomplexes im Kolloid näheren Bescheid. Wir betrachten ersteren als chemischen Baustein jener Eiweißkette, die in ihrer Rolle als physikalischer Baustein und Einheit die Kolloidteilchen zur physikalischen Struktur aufbaut, was so viel bedeutet, daß diese Einheiten nicht unbedingt bloß Holzbündeln gleich aneinandergelagert sind, sondern im Sinne der v. Weimarn'schen Balkengerüsttheorie organisch zusammengefügt sein können. Wie die Kristalle, deren komplizierten Gitter-

strukturen durch den Molekularphysiker gegenwärtig aufgeklärt werden, besitzen auch Kolloidstoffe ihre eigenen Strukturen, und was uns als adsorbierende Grenzfläche entgegentritt, ist in letzter Linie die sich an der Oberfläche des Kolloidgebildes manifestierende resultierende Anordnung der reagierenden Atomgruppen jener physikalischen Bausteine, die sodann die Reaktionsfähigkeit, die Affinität des Ganzen bestimmt. Als eine solcher Art reagierende Gruppe betrachten wir in unserem Falle den Phosphorsäurekomplex.

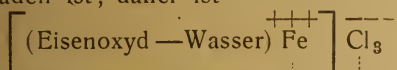
Das Symbol $(P_r - [PO_4])$ aber bedeutet vorläufig nichts anderes, als die Masse des Proteins ohne Berücksichtigung seines Zustandes, dessen Wandlungsmöglichkeit man vielfach ist. Diese wollen wir nunmehr in Betracht ziehen.

Der Zustand eines Kolloidgebildes wird in erster Linie von jenen Einflüssen abhängig sein, denen die der dispergierten Masse einmal mitgegebene Grenzfläche im Dispersionsmittel ausgesetzt wird. Entsteht das Kolloidsystem nicht durch mechanische oder elektrische Methoden, sondern mit Hilfe von chemischen bzw. peptisierenden Vorgängen, so wird die Grenzfläche nicht „mitgegeben“, vielmehr erst unter der Einwirkung der Bestandteile des Dispersionsmittels entstehen. In unserem gegebenen Falle jedoch wird das Phosphorprotein mechanisch dispergiert und die Einwirkung des Dispersionsmittels ist für den Grad der Dispersität weniger maßgebend als die der Masse des Proteins ursprünglich anhaftende Feinheit, ein Umstand, der die spezifisch strukturierte Beschaffenheit der Teilchen erst recht bekräftigt. Wäre nämlich letztere nicht maßgebend für den erreichbaren Dispersitätsgrad in Wasser allein, so müßte man durch Anwendung genügend großer mechanischer Kraft jede Fraktion, bzw. jede Fällung des Hefeauszuges in die gleich feine Dispersion mit ihrer Brown'schen Bewegung verwandeln können, was nicht möglich ist. Mechanische Kraft vermag die durch die ursprüngliche Struktur gegebene Dispersionsfähigkeit nicht zu ersetzen.

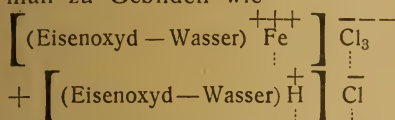
Aus diesem Grunde halte ich die von Pauli und Matula¹³⁾ aufgestellte Formel für das kolloide Eisenhydroxyd, nämlich $Fe(OH)_3 \cdot FeCl_3$, für ein ungeeignetes Symbol, um die spezifisch kolloiden, in der Struktur

¹³⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

gelegenen Eigenschaften dieser und ähnlicher Gebilde zum Ausdruck zu bringen¹⁴⁾. Diese Formel verdolmetscht lediglich eine Tatsache in richtiger Weise, daß die Kolloidmasse an ihrer Grenzfläche durch positive Eisenionen aufgeladen ist; daher ist



ein weniger anspruchvolles und geeigneteres Symbol, jedoch nur für den besonderen Fall, daß die Grenzfläche durch Eisenionen beladen ist. Würde man aber die Hydrolyse bei der Bereitung des Sols erschöpfend gestalten, so dürfte man zu Gebilden wie

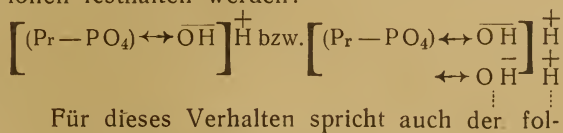


oder gar zu letzteren Komplexen allein gelangen. Daß hier stöchiometrische Symbole nicht mehr hinreichen, braucht nicht gesagt zu werden, wenn man den Geist der Kolloidchemie versteht. Die Hinstellung der kolloiden Masse selbst als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ empfindet man in diesem Falle geradezu als Mißverständnis. Ist doch schon die Formel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ an sich für das Eisenhydroxyd ein der organischen Strukturchemie entlehntes willkürliches Symbol — das von Ruff¹⁵⁾ angewandte, nämlich $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ist bedeutend verständiger —, so soll es uns noch die Struktur kolloider Gebilde ersetzen? Ich glaube vielmehr, daß die Symbolik für letztere erst entdeckt werden muß, wobei wir uns logischerweise bemühen werden, die in der organischen Chemie notwendig gewordenen und dort hinreichenden geistigen Symbole durch solche zu ersetzen, die hier befriedigen.

Bei der Suspension des Phosphorproteids in reinem Wasser zum Sol kommt die Masse des ersteren mit letzterem an der Grenzfläche in Berührung. Das Experiment besagt, daß hierbei kataphoretisch anodisch wandernde Teilchen vorhanden sind, und es drängt sich die Frage nach der Entstehungsweise der negativen Ladung auf. Eine herkömmliche Betrachtungsweise würde hier eine Ionisation des Proteins in Anionen und Wasserstoffionen annehmen, um so mehr, als der Versuch 4a der Serie IIB den Nachweis vom reichlichen Gehalt des Sols an freien H^+ -Ionen bringt.

Dieser Anschauung aber dürfen wir auf Grund unseres Materials folgende Frage entgegen halten: Was unterscheidet in diesem Falle die gegen Wasser wandernden Teilchen von den kataphoretisch inaktiven und nur gegen leitende Lösungen wandernden Systemen? Wären beide gleicher Natur und nur etwa durch die Größenordnung verschieden, so müßten sich die Solteilchen qualitativ genau so verhalten wie die gequollenen Eiweißionen und umgekehrt. Ein Unterschied also muß bestehen, und in der Tat sehe ich in diesem unterschiedlichen Verhalten die Gegenüberstellung einerseits von durch Wasser aufgeladenen Gebilden, anderseits von solchen Systemen, die sich in ihrem physikalischen Zustand ionogenen Systemen bereits stark nähern.

Die ersteren, d. h. durch Wasser aufgeladene Gebilde, verdanken ihre Entstehung der Affinität der Teilchen zu den OH^- -Ionen des Wassers, die die Grenzfläche negativ beladen, so daß in der unmittelbaren Umgebung der Grenzfläche H^+ -Ionen festhalten werden:



Für dieses Verhalten spricht auch der folgende Versuch:

Vom oben beschriebenen Stoff λ_n wurde eine Probe von ca. 0,2 g in 5 ccm Wasser verrieben und die so erhaltene Suspension ins Elektrodengefäß gebracht. Das Gleiche geschah in gleicher Menge mit einem anderweitig gewonnenen Trockenpräparat des Phosphorproteins. Beide Präparate geben selbstverständlich unbeständige Suspensionen, aber die Senkung der letzteren nimmt viele Stunden in Anspruch. Etwa 3 Stunden nach ihrer Herstellung erfolgte bloß Senkung der größten Teilchen, indes die Elektrode in die undurchsichtige Suspension tauchte. p_{H} betrug in diesem Zustande für λ_n 5,35; für das andere Präparat 5,45. Gegenüber dem verdünnteren und durchscheinenden Sol, das in Versuch 4a Serie II einen p_{H} -Wert von 4,74 aufwies, ist also der Unterschied erheblich. Noch beweisender ist aber der Umstand, wonach die Azidität zunimmt, sobald man das Sediment im Elektrodengefäß aufwirbelt und die Elektrode mit mehr Teilchen in Berührung bringt. So genügt ein schwaches Schütteln, um von den obigen zu folgenden Werten zu gelangen: für λ_n 5,23; für das zweite Präparat sogar 4,95. Zu langes Aufbewahren dieser Suspensionen ist sodann mit einer er-

¹⁴⁾ Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 28, 49 (1921).

¹⁵⁾ O. Ruff in P. P. v. Weimarn, Die Zustände der Materie (Dresden u. Leipzig 1914), 93.

heblichen Abspaltung von H_3PO_4 verknüpft, wodurch die Lösung stark sauer wird.

Offenbar müssen also die H^+ -Ionen in der unmittelbaren Umgebung der suspendierten Teilchen sein, so daß der Begriff „Konzentration“ hier aufhört anwendbar zu sein. Es hängt vielmehr, wie wir sehen, die angezeigte (H^+) von der Anzahl und Feinheit der Teilchen in der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrode ab, so daß man beim Schütteln ausschließlichkeit mit Solen feiner und beständiger Beschaffenheit zu konstanten Werten gelangen kann. Dieses Verhalten läßt sich mit jenem der Zinnsäureteilchen nach Zsigmondys¹⁶⁾ Bericht über G. Vargas Befunde durchaus parallel betrachten. Auch dort kommt das Wasserstoffion nur in den ganz kleinen, die suspendierten Teilchen umgebenden Raum in Betracht. Glixelli¹⁷⁾ nimmt nun auf Grund kataphoretischer Versuche an, daß die Zinnsäureteilchen ihre schwach negative Ladung dem Abdissoziieren von H^+ -Ionen verdanken. Ich bevorzuge den Zusammenhang dieser Ionenabspaltung mit der Enhydronebildung (s. unten), da gerade dieser Vorgang durch seinen das Wasser aktivierenden Charakter den Kernpunkt fermentativer und, denkt man an diesog. hydroklastischen Prozesse, korrelativer Oxydoreduktionen¹⁸⁾ usw., biologischer Vorgänge überhaupt, bildet. So stellt das Schema

$[(\text{Pr} - \text{PO}_4) \longleftrightarrow \text{OH}] \text{H}^+ + \text{NH}_2\text{RCO} - \text{NHR}, \text{COOH}$
im lebenden Milieu das Analogon zu

$(\text{H}_2\text{O})_n - \text{OH} \cdot \text{H}^+ + \text{NH}_2\text{RCO} - \text{NHR}, \text{COOH}$,
zum katalytisch-hydrolytischen Vorgang des Reagensglases (verd. Säure usw.) vor. Ohne Wasserzutritt läßt sich keine Hydrolyse vorstellen und die hier studierte Fermentwirkung ist dem Wesen nach Aktivierung des Wassers durch ein Kolloid, wobei der Zustand, der die größtmögliche Enhydronebildung sichert, der optimale ist.

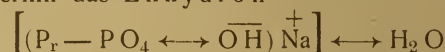
Fügt man zu diesen Suspensionen bzw. Suspensionen Alkalilauge, so entstehen unter Dispersitätsvergrößerung nach und nach Komplexe folgenden Schemas:

$(\text{Pr} - \text{PO}_4 \longleftrightarrow \text{OH}) \text{H}^+ + (\text{Pr} - \text{PO}_4 \longleftrightarrow \text{OH}) \text{Na}^+$
und endlich, nach vollständigem Verdrängen des

aufladenden Wassers: $(\text{Pr} - \text{PO}_4 \longleftrightarrow \text{OH}) \text{Na}^+$, d. h. unser von früher her bereits bekanntes Heteroion, zu dessen Gattung alle hier symbolisierten Komplexe gehören. Der Unterschied in der kataphoretischen Wanderung ergibt sich nunmehr durch den Zustand der durch NaOH aufgeladenen Teilchen, indem diese bekanntlich eine Quellung hervorbringen, sich durch diese Art der Hydratation, der das Schema



Rechnung trägt, den wahren Ionen sehr stark nähern und durch ihre optische Homogenität, ferner fermentative, chemische und adsorptive Unwirksamkeit die Grenzzustände der Proteinsysteme nach der Richtung molekular gelöster Gebilde hin vorstellen. Die beiden Extreme der diesem Grenzzustand entgegenseitigen Dispersitätsreihe stellt einmal das Enhydrone $(\text{Pr} - \text{PO}_4 \longleftrightarrow \text{OH}) (\text{H}^+)$ mit seiner kataphoretischen Fähigkeit vor, und weiterhin das Ekhydrone



mit seinen bereits an das ionogene Verhalten erinnernden Eigenschaften und seiner Inaktivität in biologischer Hinsicht.

Daß die kataphoretische Fähigkeit über ein Optimum geht, ist daher nicht bemerkenswerter als die Erscheinung, daß die Fermentwirkung und die Adsorbierbarkeit durch Tierkohle ihre Optima besitzen. In dem Maße Enhydronteilchen durch Alkali dispergiert werden, vergrößert sich die reagierende Oberfläche, vermehrt sich die Zahl der reagierenden Gruppen an letzterer und damit parallel alle von dieser Oberfläche ausgehenden Wirkungen (Fermentwirkung, chemische, adsorptive usw.). Zugleich aber birgt die fortgesetzte Neuaufladung mit Alkalihydroxyd insofern eine Schädigung in sich, als die Zahl der Ekhydronekomplexe zunimmt, und sobald diese überhand nehmen, erreicht die betreffende Wirkungskurve ihren fallenden Ast. Obgleich noch keine abschließenden Versuche vorliegen, deutet das in anderem Zusammenhange zu bringende vorhandene experimentelle Material an, daß das Optimum der Fermentwirkung und jenes der kataphoretischen Fähigkeit nicht weit voneinander liegen und sehr ähnliche Größenordnungen der (H^+) für sich in Anspruch nehmen.

¹⁶⁾ R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. 26, 68 (1919).

¹⁷⁾ A. Glixelli, Koll.-Zeitschr. 13, 197 (1913).

¹⁸⁾ A. Palladin, Biochem. Zeitschr. 60, 171 (1914).

Es bleibt nur noch die Aufklärung des oben erwähnten Paradoxons übrig, wonach ein an sich nicht amphoterer Eiweißkörper umladbar ist und einen isoelektrischen Punkt vortäuscht. Dieses Phänomen besitzt seine Erklärung im Umstande, daß das Phosphorprotein allmählich Phosphorsäure abspaltet und nach und nach amphoter wird. Diese eintretenden kathodischen Wanderungen sind denn auch um so größer, je länger die sauren Proteinlösungen aufbewahrt werden.

3. Versuchsserie. Die Tabellen dieser Versuchsreihe enthalten Spaltungsversuche mit Solen verschiedener Dispersitätsgrade und Glyzyl-l-leuzin als Substrat. Die Versuche haben den Zweck, die Abhängigkeit der optimalen Wasserstoffionenkonzentration vom Kolloidzustand des Fermentes zu prüfen. Als solche bilden sie eine Antwort auf die früher aufgeworfene Frage¹⁹⁾, wodurch Neutralsalzzusätze zu Hefesaft eine Verschiebung des Optimums der (H^+) von der alkalischen Seite, wo letzteres bei der Peptidspaltung durch Hefesaft normalerweise liegt, nach der sauren Seite der (H^+) -Skala bewirken können. Daß das Optimum außer von der Natur des Substrates auch vom jeweiligen Zustand des Fermentäuszugs — Alter, Herstellungsart spielen eine ausschlaggebende Rolle — abhängig ist, wurde schon vor Jahren dargetan. Die Möglichkeit der Isolierung des Fermentkolloids gestattet nunmehr ein Eingehen auf jene Versuche, die uns mit dem kolloidchemischen Phänomen, das dieser Abhängigkeit zugrunde liegt, vertraut machen.

Nach wie vor benutze ich in diesen Erörterungen den Begriff des ursprünglichen bzw. mitgegebenen Zustandes und beziehe ihn auf jenen Fall der Dispersion, in welchem letztere auf mechanischem Wege erfolgt ist, ohne primäres Zutun des Dispersionsmittels, in welchem dispergiert wird. Wenn also Phosphorprotein aus Hefesaft in verschiedenen Kornfeinheiten abgeschieden und hernach die Flockung in Wasser suspendiert wird, so übt dieses Dispersionsmittel auf das Kolloid bloß einen sekundären Einfluß aus und muß eine mitgegebene Teilchengröße in Kauf nehmen. Aber selbst bei einer Suspension in Alkali, wobei der Einfluß des Dispersionsmittels $H_2O + \text{Alkali}$ ganz erheblich und für den Zu-

stand des Kolloids bestimmend ist, spielt dieser ursprüngliche Zustand eine wesentliche, mitbestimmende Rolle, worüber in der 1. Mitteilung²⁰⁾ eingehendes gebracht wurde. Ich erinnere hier ferner an das weiter oben Mitgeteilte (S. 42), wonach auch die Intensität der Enhydronbildung von dieser ursprünglichen Teilchengröße abhängt.

Dieser „ursprüngliche Zustand“ besitzt nun auch für die Fermentwirkung und die optimale (H^+) eine große Tragweite, worüber die Versuche der Serie III Aufschluß geben.

Tab. I. Serie A besagt zunächst, daß die Spaltungsintensität mit steigender Alkalität wächst, eine Tatsache, die bereits oben besprochen wurde. In Serie B bemerken wir das Auftreten einer optimalen (H^+) entsprechend $p_H = 6,89$; möglicherweise könnte die letztere bei um eine Kleinigkeit noch größeren Aziditäten sein, aber wahrscheinlich ist dies nicht der Fall. Beide Serien wurden mit Solen höchster Dispersität ausgeführt.

In den Versuchen der Tab. II war dagegen der Dispersitätsgrad bedeutend geringer. Zwischen $p_H = 5,3$ und $7,2$ sehen wir ein Optimum nicht auftreten, wohl dagegen in Serie B bei etwa $7,17$. Das besonders grobe Sol in Serien A und B der Tab. III weist eine Verschiebung des Optimums bis $p_H = 7,65$ auf; letzteres befindet sich hier bereits in ausgesprochen alkalischem Medium. Serie C wurde wieder mit einem feinen Sol vorgenommen und in der Tat sehen wir, wie zwischen $6,7$ und $7,2$ der Spaltungsverlauf sich abflacht, was niemals eintritt, wenn keine optimale Zone erreicht wurde.

Auch die — übrigens in anderer Absicht ausgeführte — Serie der Tab. V weist bis in ziemlich stark alkalische Medien hinein keine optimale (H^+) auf. Hier handelt es sich um eine ganz grobe Aufschwemmung des Phosphorproteins, was ja auch die so schwache Wirksamkeit bedingt.

Tab. IV gibt den Verlauf der Spaltung bei zwei verschiedenen Aziditäten wieder. Irgendwelche kinetische Folgerungen lassen sich selbstverständlich an diese schwachen Wirkungen, insbesondere in Anbetracht des sich rasch zersetzenden Fermentes, nicht knüpfen. Dieses kinetische Problem wird erst lösbar sein, sobald aktivierende Zusätze einerseits eine erhebliche

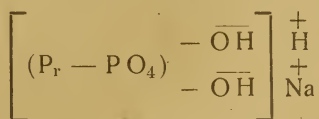
¹⁹⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 4, 191 (1921).

²⁰⁾ loc. cit.

Steigerung der Wirksamkeit und andererseits eine Regulierung der letzteren durch Dosierung gestatten. Vorversuche sind bereits gemacht worden.

Als Ergebnis der besprochenen Versuche der Versuchsserie III kann somit folgendes festgestellt werden: Die Lage der optimalen (H^+) ist vom „ursprünglichen Zustand“ des Fermentkolloids streng abhängig. Im Falle feinsten Korngröße und cet. par. hoher Alkalibindungsfähigkeit (vgl. 1. Mitteilung, loc. cit.) wird auch der die Fermentwirkung allmählich aufhebende Zustand des Ekhydrons bald erreicht, während eine gegebene Alkalimenge bei größerer Oberfläche und gleicher Masse des Kolloids weniger hydratisierend und hauptsächlich dispergierend wirkt, hier also gerade die für die Fermentwirkung günstigen Momente hervortreten werden.

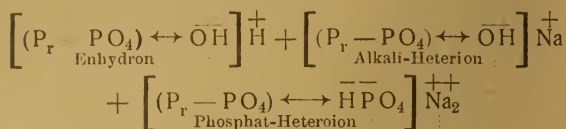
Die Enhydronen sind fermentativ wirksam, wofür Versuch 4a, Serie II, als Beweis angeführt werden kann. Noch wirksamer aber sind die kataphoretisch stärker aktiven Komplexe



(siehe unten) usw. größerer Oberfläche, deren Vermehrung die Spaltung des Substrates begünstigt²¹⁾, die aber nach und nach in inaktive Ekhydronen verwandelt werden.

Ein Optimum der Wasserstoffionenkonzentration existiert demnach für ein Fermentkolloid streng genommen überhaupt nicht, lediglich ein optimaler Zustand, der aber außer der Azidität (bzw. Alkalität) noch durch viele Momente anderer Art mitbestimmt wird. Ein Moment, das zum Einfluß des „ursprünglichen Zustandes“, ferner der Wirkung freier H^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen hinzutritt, ist der Salzgehalt der Lösung. Nach dem, was wir in der Versuchsserie I gesehen haben, können wir an der bloß regulierend bzw. moderierend wirkenden Rolle des Phosphats in Phosphatgemischen nicht mehr festhalten, und wir sind zur Schlußfolgerung berechtigt, in diesen Salzen stabilisierende Stoffe zu sehen.

Diese Stabilisierung stellen wir uns erstens kolloidbegrifflich vor, indem wir den Ionen (HPO_4^-) bzw. $(H_2PO_4^-)$ eine unmittelbar aufladende Fähigkeit zuschreiben, die unter Erhöhung des Dispersitätsgrades Gebilde wie



hervorzubringen behilflich ist, d. h. Heteroionengemische, deren einzelnen Bestandteilen bei der Fermentwirkung ganz eigene Funktionen zufallen, indem die Enhydronen die Hydrolyse des Substrates, die Alkali-Heteroionen wieder vorzüglich die Erhöhung des Dispersitätsgrades und die Phosphat-Heteroionen neben letzterer Funktion die Regulierung der Quellung, d. h. der Bildung von Ekhydronen übernehmen. Aus der eingangs zitierten Mitteilung²²⁾ geht nämlich hervor, daß Salze in Gemeinschaft mit Alkali viel stärker aktivieren als Alkali allein in gleicher Konzentration. Das Alkali für sich erzeugt inaktive Ekhydronen, wird aber daran durch die Anwesenheit des Salzes in günstigen Konzentrationen, die quellungshemmend sind, gehindert. Eingehende Versuche über diesen Gegenstand sollen an dieser Stelle demnächst mitgeteilt werden.

Daneben aber existiert möglicherweise noch eine andere Art der stabilisierenden Phosphatwirkung. Wie aus den Tabellen der III. Serie hervorgeht, unterliegt das Fermentkolloid der Selbstzerstörung infolge der bereits mehrfach erwähnten Abspaltung von Phosphorsäure. Schon aus dem Versuch 7 und 8 der II. Serie A ergibt sich qualitativ, daß diese Abspaltung beim gequollenen Protein hinter jener beim ungequollenen bedeutend zurückbleibt. Diese Erscheinung hängt mit der allgemeinen geringen Reaktionsfähigkeit der durch eine Wasserhülle geschützten Ekhydronen zusammen. Auch in den Tabellen sehen wir in den Kontrollversuchen (H_2O statt Dipeptid) die Selbstabspaltung mit der Alkalität zunächst steigen und hernach wieder sinken. Ohne Versuch 7 und 8 Serie IIA könnte man auch an eine anderweitige Autolyse denken, was jedoch in Anbetracht der beiden Versuche weniger Wahrscheinlichkeit besitzt als die auch sonst beobachtete schwache Selbstzerstörung durch

²¹⁾ Vgl. A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, loc. cit.

²²⁾ Vgl. A. Fodor, Fermentforschung 4, loc. cit.

Abspaltung der Phosphorsäure, die in einigen Fällen, so z. B. Tab. III C, beinahe verschwindend ist. Diese Seite des Problems ist auch erst zu erforschen, doch scheint so viel festzustehen, daß die Phosphate der Regulatoren die vor Selbstzersetzung schützende Quellung zwar aufheben, dafür aber eine eigene Schutzwirkung

dem Protein angedeihen lassen. Im Vergleich zu diesen schwachen zerstörenden Wirkungen ist selbstverständlich der Eingriff von stärkerer Lauge viel weittragender und führt, in genügend großer Konzentration angewandt, zur sofortigen Zersetzung des Proteins unter Abspaltung von Phosphorsäure.

Die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 21. Febr. 1921.)

Das Wesen der Gelatinegerbung durch Formaldehyd, die in der photographischen Praxis zum Zwecke der Härtung Anwendung findet, ist noch ebensowenig aufgeklärt wie der Gerbprozeß beim Formaldehydleder. Die Anwendung der Formaldehydgerbung in reiner Form in der praktischen Gerberei zur Gerbung tierischer Häute ist nur sehr beschränkt, da die Qualität der Formaldehydleder zu wünschen übrig läßt. Vor allen Dingen ist es das geringe Gewicht der Leder, welches bei vielen Verwendungszwecken stört und die geringe Füllung. Es gelangen stets nur einige wenige Prozente an Formaldehyd durch die Haut zur Aufnahme, um den für die praktische Anwendung erforderlichen Grad der hydrolytischen und fermentativen Beständigkeit der gegerbten Haut zu erreichen. Das Gleiche ist anscheinend auch bei der Formaldehydgerbung der Gelatine der Fall. Sehr geringe Mengen an Formaldehyd genügen schon, um eine große Menge Gelatine unlöslich zu machen. Damit ist aber nicht gesagt, daß nun wirklich der Gerbprozeß mit der tierischen Haut oder der Gelatine beendet ist und diese nicht doch ganz wesentlich größere Mengen an Formaldehyd aufzunehmen vermögen, als die für die praktische Verwendung in Frage kommenden Mengen. Der Zeitfaktor spielt vielmehr bei allen Gerbarten eine außerordentlich große Rolle, nur wird er bei einigen Gerbarten aus praktischen Gründen gänzlich vernachlässigt und es ist sehr wahrscheinlich, daß wir es bei der Formaldehydgerbung mit der langsamsten aller Gerbarten zu tun haben. Diese Auffassung steht scheinbar im völligen Widerspruch mit den bisherigen Experimenten, jedoch liegen bereits umfangreiche Versuche vor, die zu dieser Auffassung geführt haben. Bei keiner Gerbart sind die Anschauungen der Theoretiker so widersprechend und liegen nachgewiesenermaßen so viele Irrtümer, auch in experimenteller Richtung, vor, daß über die Vorgänge bei dieser Gerb-

art ein sehr unklares Bild entstanden ist. Für die rein chemische Theorie der Gerbung ist selbstverständlich die Formaldehydgerbung sozusagen das Idealbeispiel als Beweis für das Vorliegen des chemischen Prozesses mit der Haut und dem Gerbmittel. Aber auch die Anhänger der Adsorptionstheorie, bzw. der kolloidchemischen Richtung räumen der Formaldehydgerbung eine Sonderstellung ein. So z. B. hat P. v. Schroeder¹⁾, der im allgemeinen Anhänger der kolloidchemischen Richtung war, der Formaldehydgerbung eine Sonderstellung unter allen anderen Gerbarten zugeschrieben. In einer anderen Arbeit, die aber etwas später in Gemeinschaft mit R. Abegg ausgeführt wurde, mußte aber P. v. Schroeder²⁾ schon eine Einschränkung dieser Ansicht vornehmen. In dieser Arbeit kommen die genannten Forscher zu folgendem Schluß: „Während bei den übrigen Gerbmitteln die Schmelzpunktserniedrigung durch Salze die Gerbwirkung übersteigt, nimmt Formalin und Eisenalaun darin eine Sonderstellung ein. Ein Sodazusatz bewirkt hier eine ganz rapide Beschleunigung der Gerbwirkung bei gleichzeitiger Aufhebung der Schmelzbarkeit.“ Den Irrtum, dem diese Auffassung mit Bezug auf die Sonderstellung der Formalin-gerbung zugrunde liegt, habe ich seinerzeit berichtigt³⁾ und kann von einer Sonderstellung der Formalin-gerbung in dieser Richtung nicht gesprochen werden. Auch E. Stiasny⁴⁾, der früher einer der bedeutendsten Vertreter der rein kolloidchemischen Richtung war, schrieb schon damals auf Grund seiner experimentellen Befunde der Formaldehydgerbung eine Sonderstellung zu. Er fand, daß das mit Formaldehyd behandelte Hautpulver scheinbar weniger Säure adsorbiert, als das unbehandelte Hautpulver.

¹⁾ P. v. Schroeder, Ledermarkt II, 11—20 (1901).

²⁾ P. v. Schroeder, Koll.-Zeitschr. 2, 85 (1907).

³⁾ Collegium 1919, Nr. 595, 347.

⁴⁾ E. Stiasny, Collegium 1908, 160.

Daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß durch die Formaldehydgerbung basische Gruppen, ähnlich dem Vorgang bei der Formoltitration der Eiweißstoffe, abgesättigt worden sind und es sich demnach um einen rein chemischen Vorgang handelt. Ich wies aber nach, daß auch diesen Experimenten ein Irrtum zugrunde liegt und der Vorgang tatsächlich ganz anders aufzufassen ist. Der Formaldehyd tritt zwar mit den in der zum Gerben vorbereiteten Haut befindlichen Abbauprodukten in chemische Wechselwirkung, jedoch nicht mit den unverletzten Eiweißkörpern der Haut. Jedenfalls ist das nicht bewiesen durch ein solches Experiment. Die scheinbar verringerte Adsorptionsfähigkeit des mit Formaldehyd vorbehandelten Hautpulvers ist lediglich auf die im Filtrat als lösliche Verbindungen vorhandenen Methylen-aminosäuren zurückzuführen, die selbstverständlich den Säuregehalt erhöhen. Des weiteren habe ich aber nachgewiesen, daß auch ein Stillstand in der Aufnahme des Formaldehydes nach einem bestimmten Zeitabschnitt gar nicht eintritt, sondern die Aufnahme des Formaldehydes geht unbeschränkt weiter, je nachdem, welche Mengen der Haut dargeboten werden, ähnlich, wie bei jedem anderen Gerbprozeß. Inzwischen habe ich aber auch einen weiteren Irrtum, der zu der Auffassung der Sonderstellung der Formaldehydgerbung geführt hat, berichtigt. Als schwerwiegender Grund für die Sonderstellung der Formaldehydgerbung wurde auch der Umstand, besonders von Stiasny, ins Feld geführt, daß z. B. Formaldehydlösungen auf Tierkohle gar nicht einwirken sollen, während es von Hautpulver aufgenommen wird. Ich habe kürzlich in dieser Zeitschrift⁵⁾ das Gegenteil bewiesen. Es kommt lediglich darauf an, daß man bei der Einwirkung des Formaldehydes auf Tierkohle den Zeitfaktor genügend berücksichtigt, und hierbei stellt sich heraus, daß Tierkohle in ganz außerordentlich hohem Maße befähigt ist, Formaldehyd aus Lösungen aufzunehmen. Aber auch in einer weiteren Arbeit habe ich durch Gerbung eines sehr fein gesiebten Hautpulvers mit Formaldehydlösungen nachgewiesen, daß die Haut nach dieser Zerkleinerung bis zu einem ähnlichen Grade, wie Tierkohle, mindestens die gleiche Menge Formaldehyd aufnimmt, wie letztere. Demnach liegt es eigentlich nur an der geringeren Oberfläche der tierischen Haut, bzw. des grobzerkleinerten Hautpulvers gegen-

über der Tierkohle, daß ein scheinbarer Unterschied in der Aufnahmefähigkeit vorliegt. Führt man aber beide Stoffe in den gleichen Dispersitätsgrad über, so erhält man auch ähnliche Adsorptionswerte. —

Bis vor kurzem ging man bei der Erklärung der Gerbvorgänge mit Hautpulver von der Auffassung aus, daß man praktisch von einer einheitlichen Substanz der zum Gerben vorbereiteten tierischen Haut sprechen könne. Bis zu einem gewissen Grade ist das auch wohl der Fall, soweit derjenige Teil in Frage kommt, der an der Gerbung wirklich beteiligt ist. Ich habe aber nachgewiesen⁶⁾, daß doch im Grunde genommen in der Hautsubstanz ein System vorliegt, welches im weitgehendsten Maße chemisch sowohl, als auch physikalisch als heterogen anzusprechen ist. Ein geringer Prozentsatz der Haut hat durch die vorbereitenden Maßnahmen zum Gerbprozeß eine weitgehende Veränderung in bezug auf Dispersität und Abbau des Grundkörpers, des Kollagens, erfahren. Demnach besteht die tierische Hautblöße aus einem wasserunlöslichen Anteil, und zwar dem größeren, und dem wasserlöslichen Anteil, der nur einen geringen Betrag ausmacht und den ich mit der sog. proteolytischen Konstante bezeichnete. Die zum Gerben vorbereitete Haut gibt darnach an destilliertes Wasser stets einen für jedes Hautmaterial etwas verschiedenen aber konstanten Prozentsatz wasserlöslicher Stoffe ab. Bei jeder richtigen Gerbung findet man in der zurückbleibenden Gerbrühe auch stets nur soviel an löslichen Abbauprodukten der Haut wieder, als in destilliertem Wasser vorgefunden worden sind. Das habe ich in umfangreichen Arbeiten bei verschiedenen Gerbarten bewiesen⁷⁾, desgl. auch bei der Formaldehydgerbung⁸⁾. Allerdings überschreitet der für die Formaldehydgerbung gefundene Betrag an Abbauprodukten der Haut denjenigen, welchen man in destilliertem Wasser gefunden hat, nicht unbedeutend. Die Ursache ist aber auch ganz klar, weil die durch die chemischen Wechselwirkungen des Formaldehydes mit den Abbauprodukten entstandenen neuen Verbindungen in ihrer Gesamtheit sehr leicht wasserlöslicher Natur sind und demnach gar keinen

⁶⁾ Collegium 1915, Nr. 541, 543, 546; 1916, Nr. 549—557; 1918, Nr. 577—584.

⁷⁾ Ledertechnische Rundschau (Berlin 1920), Nr. 12—14.

⁸⁾ Collegium 1920, Nr. 601, 185.

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 127 (1921).

Anteil an dem Gerbvorgang selbst nehmen —, etwa durch Rückwärtsadsorption. —

Ueber die Frage, in welchem Umfange und Verhältnis sich die einzelnen Bestandteile der Gelatine bei der Gerbung der verschiedenen Gerbart an dem Gerbprozeß, d. h. also an der Bildung der unlöslichen gegerbten Substanz, beteiligen, liegt so gut wie gar kein experimentelles Material vor. Anscheinend gehen die Forscher, die sich bisher mit dieser Materie beschäftigt haben, ebenfalls von der irrigen Voraussetzung aus, als wenn die gesamte Menge der verwendeten Gelatine auch der Gerbung unterliegt. Eine solche Annahme wäre sehr wahrscheinlich, wenn für die Gelatine eine einheitliche chemische Zusammensetzung nachgewiesen wäre. Geht man aber von der Voraussetzung aus, daß die Gelatine als ein Abbauprodukt des Kollagens in noch viel weiterem Maße als heterogene Substanz aufzufassen ist, als das Bindegewebe selbst, so muß notwendigerweise auch diese Auffassung eine Erklärung durch experimentelle Unterlagen bei den verschiedenen Gerbprozessen finden. Die Schwierigkeit bei der Durchführung experimenteller Versuche bei der Gelatine liegt jedoch in besonderem Maße vor, weil die Gerbung der Gelatinegallerte gar keinen Aufschluß über die Beteiligung der gefundenen wasserlöslichen und unlöslichen Anteile bei der Gelatine selbst gibt. — Ich habe schon in früheren Arbeiten⁹⁾ die Auffassung vertreten, daß die Gelatine in der Hauptsache aus zwei Komponenten besteht, aus den Mizellarverbänden des Kollagens, die noch intakt geblieben sind und keine Hydrolyse erfahren haben, und den Abbauprodukten der Kollagenmizellen, die die Zwischenräume zwischen diesen regelmäßig in Form von Netzwerken aufgebauten Mizellarverbände ausfüllen und durch Adsorption von diesen festgehalten werden. Demnach stellt das Ganze einer erstarrten Gelatinegallerte scheinbar eine homogene Masse dar. Wird ein solches Material gegerbt, so beteiligt sich auch hier nur der intakte Teil der Mizellarverbände tatsächlich an der Gerbung. Der lösliche Anteil läßt sich wenigstens teilweise aus der Gallerte durch Wasser herauslösen. Man findet demnach stets in wässrigen Auszügen einer solchen gegerbten Gallerte eine erhebliche Menge an Stickstoff. Eine solche Methode wäre aber nicht quantitativ, da die gegerbte Gallerte als dichtes Netzwerk natürlich auch

sehr energisch die wasserlöslichen Anteile zurückhält. Auch die letzten Untersuchungen von Reiner¹⁰⁾ zeigen deutlich, daß eine einheitliche Substanz in der gegerbten Gallerte keineswegs vorliegen kann. Die Schmelzpunktversuche sind sehr widersprechend. Auch die von Reiner ausgeführten Versuche zur Feststellung der Durchgerbung der Gallerte deuten auf Unregelmäßigkeiten und Teilgerbung. Diese Vorgänge sind selbstverständlich ganz erklärlich, wenn man die Strukturverhältnisse der Gelatinegallerte nach obigen Andeutungen berücksichtigt. Die Gerbung einer erstarrten konzentrierten Gelatinegallerte kann niemals quantitativ zu Ende geführt werden, in ähnlicher Weise wie bei der Hautblöße, weil die Struktur zu dicht und undurchlässig ist, und immer nur ein beschränkter Teil die der Gerbung unterliegenden intakten Anteile der Kollagenmizellen von den gerbenden Bestandteilen umkleidet werden können. Ich schlug daher zur Feststellung der an der Gerbung beteiligten Anteile der Gelatine einen anderen Weg ein und verfuhr dabei in ähnlicher Weise, wie ich in einer kürzlich erschienenen anderen Arbeit die gerinnungsfähigen Anteile der Gelatinegallerte bestimmte. Ich arbeitete nicht mit einer erstarrten Gelatinegallerte, sondern mit verdünnten Gelatinelösungen, d. h. also mit einer Mizellarlösung, in der sich die sämtlichen Mizellen frei bewegen, ohne Vereinigung in der Lösung schwimmen und auf Zusatz von Formaldehyd von allen Seiten der Gerbung und Umkleidung mit gerbenden Bestandteilen unterworfen werden können. Ich arbeitete dabei auch in einer solchen Verdünnung der Gelatine, ca. 1 Proz., daß selbst in der Kälte die Lösung nicht erstarrte. Dabei zeigte sich, daß solche Gelatinelösungen in der vorliegenden Verdünnung durch Formaldehyd, wie es ja auch bekannt ist, nicht gefällt werden und selbst nach der Gerbung nicht erstarren, sondern die Lösung bleibt, allerdings unter geringer Veränderung des Trübungsgrades, vollständig flüssig, selbst bei langer Aufbewahrung. Diese Erscheinung steht eigentlich im Widerspruch mit den sonst auftretenden Fällungen bei Verwendung anderer Gerbmittel beim Zusatz zu verdünnten Gelatinelösungen. Bekanntlich dient ja gerade die eiweißfällende, bzw. Gelatine fällende Wirkung des Tannins oder auch der Mineralgerbsalze als Reaktion auf Eiweiß bzw. Gelatine und wird auch diese Reaktion zur Erkennung des Vor-

⁹⁾ Koll.-Zeitschr. 19, 205 (1916); 25, 101—109 (1919).

¹⁰⁾ L. Reiner, Koll.-Zeitschr. 27, 195 (1920).

liegens eines Gerbmittels verwendet, allerdings unter Zusatz von Kochsalz zu der Lösung. Aber auch selbst die Absättigung der verwendeten Gelatinelösungen mit Kochsalz läßt bei Zusatz von Formaldehyd keine Ausflockung erkennen und es tritt auch trotzdem keine Erstarrung ein. Das ist eigentlich der einzige Unterschied gegenüber allen anderen Gerbmitteln, den ich bisher mit Bezug auf Verhalten des Formaldehydes gegenüber Gelatine herausgefunden habe. Nun ist ja aber das Ausbleiben einer direkten Fällung bei Zusatz von Formaldehyd zu Gelatinelösungen kein Beweis dafür, daß sich die einzelnen Bestandteile der Gelatine, besonders der intakte Teil der Kollagenmizellen, nicht doch verändert haben. Es kann ja der Vorgang so sein, daß die in dem Formaldehyd befindlichen gerbenden Bestandteile die einzelnen Mizellen so dicht und schnell umkleiden, daß die bei jeder Gelatinefällung sonst auftretende Vereinigung und Aneinanderreihung zu Mizellarverbänden gar nicht eintreten kann. Es kann demnach trotzdem eine Art Gerbung dieser Formaldehyd-Gelatinelösungen vorliegen, ohne daß eine Gerinnung des gegerbten Anteiles gleichzeitig damit verbunden ist. Es müßte eigentlich, um die gegerbten Mizellen in der Lösung zu erfassen und zu isolieren und von dem ungegerbten Anteil zu trennen, der Gerinnungsvorgang gleichzeitig mit der Gerbung erfolgen. Demnach war eigentlich in genau derselben Weise, wie bei der Feststellung der Gerinnungswerte der Gelatine zu verfahren, nämlich, daß in mit Kochsalz gesättigter Gelatinelösung gearbeitet wird, und außerdem in mit Kochsalz gesättigter Formaldehydlösung. Ich verfuhr in dieser Weise und arbeitete zunächst in genau neutralisierter, also vom natürlichen Säuregehalt befreiter Formaldehydlösung. Dabei stellte sich aber heraus, daß die vollständige Absättigung der beiden Komponenten mit Chlornatrium zu keiner Ausfällung und Gerinnung führte. Auch die Zufügung geringer Soda- oder Alkalimengen zu der Formaldehydlösung, die bekanntlich in der Praxis bei der Gerbung der tierischen Haut zu einer energischen Steigerung der Gerbwirkung führt, rief hierbei gerade das Gegenteil hervor. Die Lösung wurde nach dem Zusammenmischen mit Gelatinelösung nur noch klarer. Demnach ist auch hier, wie bei dem Gerinnungsvorgang der Gelatine, die Anwesenheit von Wasserstoffionen erforderlich, um die gegerbten Mizellen aus der Lösung des Gemisches zu isolieren, und wurde dementsprechend bei den vorliegenden

Versuchen die Gerbung in saurer Lösung durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Bei der Ausführung der Versuche gelangte eine Gelatinelösung zur Anwendung, die in 500 g 10,4 g wasserfreie Gelatine enthielt. Diese Lösung wurde vor der Untersuchung und Bestimmung des Gelatinegehaltes vollkommen mit Chlornatrium abgesättigt, so daß selbst bei einer Zimmertemperatur von etwa 20° C nichts mehr aufgenommen wurde. Die Lösung wurde dann von dem ungelösten Chlornatrium abgegossen und auf genauen Gehalt untersucht. Die Bestimmung der Gelatine in der Lösung geschah mit Hilfe der Stickstoffbestimmung nach Kjeldall und Umrechnung auf trockene Gelatine. Der Stickstoffgehalt der trockenen Gelatine wurde bestimmt und dann hiernach der Gehalt des in der Lösung befindlichen Stickstoffes auf trockene Gelatine umgerechnet. Auf diese Gelatinelösung von angegebener Konzentration und Beschaffenheit, die also für sich allein etwa zweiprozentig war, wurden nun Formaldehydlösungen von verschiedener Konzentration einwirken gelassen, und zwar ohne daß der natürliche Säuregehalt abgestumpft war. Die Stärke der Lösungen wurde in fünf verschiedenen Konzentrationen gewählt und der Formaldehydgehalt genau durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt und ferner auch die Azidität mittelst Titration festgestellt. Die Formaldehydlösungen der verschiedenen Konzentrationen wurde in genau derselben Weise mit Chlornatrium vollständig abgesättigt, wie die Gelatinelösungen. Für jeden einzelnen Versuch wurden je 500 ccm der Gelatinelösung und je 500 ccm der Formaldehydlösung in den verschiedenen Konzentrationen möglichst gleichzeitig zusammen in einen Kolben gegossen und durchgeschüttelt und stehen gelassen, um die Veränderungen innerhalb der verschiedenen Zeitintervalle zu untersuchen. Für jedes Zeitintervall wurde eine besondere Mischung angesetzt, und zwar zur Untersuchung nach 1, 3 und 8 Tagen. Nach dieser Zeit wurde jede dieser Versuchsmischungen durch Faltenfilter abfiltriert und im Filtrat der Stickstoff nach Kjeldall bestimmt und auf Gelatine umgerechnet. Die Differenz von der angewandten und in der Lösung gefundenen Menge ergab dann die durch Formaldehyd und Säure ausgefällte Menge an Gelatine. Ich ging bei meinen Versuchen von der Annahme aus, daß der geringe Gehalt an Säure

in der Formaldehydlösung genügen würde, um die quantitative Trennung der an der Gerbung beteiligten gerinnbaren Anteile der Lösung durchzuführen. Das erwies sich aber als ein Irrtum und die Zusammenstellung in der Tabelle I zeigt, daß eigentlich nur ganz verschwindend geringe Mengen an gegerbten und gerinnbaren Anteilen der Gelatine ausgefällt wurden. Es tritt allerdings mit der Steigerung der Konzentration der Formaldehydlösung auch eine Steigerung der geronnenen und gegerbten Anteile auf, jedoch ist diese Erscheinung nicht auf die Steigerung der Formaldehydlösung zurückzuführen, sondern auf die damit Hand in Hand gehende Steigerung der Azidität. Die Azidität wurde vor und nach der Gerbung bzw. Zu-

sammenmischen der beiden Komponenten durch Titration genau bestimmt, jedoch ergibt, wie ausdrücklich bemerkt werden muß, diese Bestimmung keinen Aufschluß darüber, welche der beiden Komponenten der Gelatine an der Veränderung der Azidität beteiligt ist, denn es ist selbstverständlich, daß Hand in Hand mit der Gelatinegerbung auch Adsorptionerscheinungen und demnach auch Veränderungen im Säuregehalt eintreten müssen. Daher hat eigentlich die Bestimmung des Säuregehaltes recht wenig Wert und gibt gar keinen Aufschluß über die Art der Beteiligung der Säure an der Gerbung bzw. Gerinnung. Diese Versuche sind also als völlig negativ zu betrachten und zu verwerfen (vgl. Tab. I).

Tabelle I.

Einwirkung von Formaldehydlösungen auf Gelatinelösungen.

Gehalt der Gelatinelösung: 500 g der angew. Lösung enthielten 10,400 g wasserfreie Gelatine.

Gehalt der HCOH-Lösungen: I. 500 ccm enthielten 3,3315 g HCOH; Azidität: 2,50 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH

II. 500 „ „ 14,8950 „ „ „ 7,00 „ $\frac{1}{10}$ „

III. 500 „ „ 32,2680 „ „ „ 18,00 „ $\frac{1}{10}$ „

IV. 500 „ „ 71,3610 „ „ „ 46,00 „ $\frac{1}{10}$ „

V. 500 „ „ 148,500 „ „ „ 96,00 „ $\frac{1}{10}$ „

Sämtliche Lösungen mit NaCl gesättigt.

| Einwirkungs- dauer | g Gelatine in | | Daher ausgeflockt | = Proz. | Azidität in | | $\frac{1}{10}$ Na OH ccm |
|--|----------------------------------|---------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| | 500 ccm angewandter Lösung | 1000 ccm Filtrat | | | 500 ccm angewandter Lösung | 1000 ccm Filtrat | |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{5}$ n HCOH-Lösung | | | | | | | |
| 1 Tag | 10,400 | 9,4360 | 0,9640 | 9,27 | 2,50 | 55,0 | + 52,5 |
| 3 Tage | 10,400 | 9,9700 | 0,4300 | 4,14 | 2,50 | 53,0 | + 50,5 |
| 8 „ | 10,400 | 9,5976 | 0,8024 | 7,72 | 2,50 | 51,0 | + 48,5 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung | | | | | | | |
| 1 Tag | 10,400 | 9,404 | 0,9960 | 9,57 | 7,00 | 68,0 | + 61,0 |
| 3 Tage | 10,400 | 9,5488 | 0,8512 | 8,19 | 7,00 | 64,0 | + 57,0 |
| 8 „ | 10,400 | 9,921 | 0,4790 | 4,61 | 7,00 | 63,0 | + 56,0 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{2}{1}$ n HCOH-Lösung | | | | | | | |
| 1 Tag | 10,400 | 8,4000 | 2,0000 | 19,24 | 18,00 | 67,0 | + 49,0 |
| 3 Tage | 10,400 | 8,9504 | 1,4496 | 13,64 | 18,00 | 74,0 | + 56,0 |
| 8 „ | 10,400 | 8,9180 | 1,4820 | 14,25 | 18,00 | 73,0 | + 55,0 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm 15prozentige HCOH-Lösung | | | | | | | |
| 1 Tag | 10,400 | 8,1248 | 2,2752 | 21,88 | 46,00 | 89,50 | + 43,50 |
| 3 Tage | 10,400 | 8,3520 | 2,0480 | 19,70 | 46,00 | 89,00 | + 43,00 |
| 8 „ | 10,400 | 7,2832 | 3,1168 | 29,97 | 46,00 | 81,00 | + 35,00 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm 30prozentige HCOH-Lösung | | | | | | | |
| 1 Tag | 10,400 | 8,5132 | 1,8868 | 18,14 | 96,00 | 139,50 | + 43,5 |
| 3 Tage | 10,400 | 8,5456 | 1,8544 | 17,83 | 96,00 | 141,00 | + 45,0 |
| 8 „ | 10,400 | 7,5584 | 2,8416 | 27,32 | 96,00 | 135,00 | + 39,0 |

Tabelle II.

Einwirkung von Formaldehydlösungen auf Gelatinelösungen.

Gehalt der Gelatinelösung: 500 g der angew. Lösung enthielten 10,400 g wasserfreie Gelatine.

Gehalt der HCOH-Lösung: I. 500 ccm enthielten 3,3315 g HCOH; Azidität: 2,50 ccm $\frac{1}{10}$ NaOHII. 500 " " 14,8950 " " " 7,00 " $\frac{1}{10}$ "III. 500 " " 32,2680 " " " 18,00 " $\frac{1}{10}$ "IV. 500 " " 71,3610 " " " 46,00 " $\frac{1}{10}$ "V. 500 " " 148,500 " " " 96,00 " $\frac{1}{10}$ "

Sämtliche Lösungen mit NaCl gesättigt.

| Einwirkungs- dauer | g Gelatine in | | Daher ausgeflockt | = Proz. | Azidität in | | $\frac{1}{10}$ NaOH ccm |
|--|----------------------------------|---------------------|----------------------|---------|---|---|--------------------------------|
| | 500 ccm angewandter Lösung | 1000 ccm Filtrat | | | 500 ccm angewandter Lösung | 1000 ccm Filtrat | |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{5}$ n HCOH-Lösung + 10 ccm HCl = 37,33 ccm $\frac{2}{1}$ NaOH = 2,7265 g HCl | | | | | | | |
| 3 Tage | 10,400 | 1,3271 | 9,0729 | 87,24 | $\left. \begin{array}{r} 2,50 \\ + \\ 747,00 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{r} 655,00 \\ 749,50 \end{array} \right\}$ | — 94,5 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung + 10 ccm HCl = 37,35 ccm $\frac{2}{1}$ NaOH = 2,7265 g HCl | | | | | | | |
| 3 Tage | 10,400 | 1,5699 | 8,8301 | 84,91 | $\left. \begin{array}{r} 7,00 \\ + \\ 747,00 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{r} 674,40 \\ 754,00 \end{array} \right\}$ | — 79,6 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{2}{1}$ n HCOH-Lösung + 10 ccm HCl | | | | | | | |
| 3 Tage | 10,400 | 1,9260 | 8,4740 | 81,48 | $\left. \begin{array}{r} 18,00 \\ + \\ 747,00 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{r} 711,00 \\ 765,00 \end{array} \right\}$ | — 54,00 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm 15prozentige HCOH-Lösung + 10 ccm HCl | | | | | | | |
| 3 Tage | 10,400 | 2,4763 | 7,9237 | 76,19 | $\left. \begin{array}{r} 46,00 \\ + \\ 747,00 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{r} 739,00 \\ 793,00 \end{array} \right\}$ | + 54,00 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm 30prozentige HCOH-Lösung + 10 ccm HCl | | | | | | | |
| 3 Tage | 10,400 | 4,807 | 5,5930 | 53,78 | $\left. \begin{array}{r} 96,00 \\ + \\ 747,00 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{r} 812,00 \\ 843,00 \end{array} \right\}$ | — 31,00 |

Es wurde in der zweiten Serie unter sonst genau den gleichen Bedingungen so gearbeitet, daß jedesmal eine bestimmte Menge, und zwar 10 ccm, $\frac{1}{5}$ n Salzsäure zu der im übrigen in der gleichen Weise hergestellten Formaldehydlösung zugegeben wurde. Es wurde also diejenige ausreichende Menge Säure zugefügt, die sich bei den Gerinnungsversuchen mit Gelatine als notwendig zur vollständigen Gerinnung erwiesen hatte. Auch wurde die Dauer der Einwirkung so gewählt, daß das Maximum entsprechend der bei den erwähnten Gerinnungsversuchen der Gelatine erhaltenen Werte erreicht werden mußte. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt und führten zu ganz bemerkenswerten Resultaten. Zunächst ergibt sich daraus, daß gerade die verdünnte Formaldehydlösung

den höchsten Wert bei der Gerinnung bzw. der an der Gerbung beteiligten Anteile ergibt, und zwar 87,24 Proz. Dieser Wert liegt in der Nähe der Gerinnungswerte für reine Gelatine und Salzsäure, bzw. des Maximums dieses Wertes. Bei Steigerung der Konzentration der Formaldehydlösung tritt immer mit regelmäßiger Abstufung eine Verminderung der gerinnbaren und gegerbten Anteile der Gelatine ein und bei der höchstkonzentrierten, etwa 30proz. Formaldehydlösung sinkt der Betrag auf 53,78 Proz., also auf etwa die Hälfte der Trockensubstanz der Gelatine. Der andere Teil befindet sich demnach in wasserlöslicher Form in der Lösung und wird nicht gegerbt. Es tritt hier der eigentümliche Fall ein, daß die Formaldehydlösung bei gesteigerter Konzentration in saurer Lösung

Tabelle III. Einwirkung von konzentrierten Formaldehydlösungen auf 0,5prozentige Gelatinelösungen nach Absättigung mit festem Kochsalz.

| Volum des Gemisches vor dem Filtrieren | Azidität in cem d. angewandt. HCOH | $\frac{1}{10}$ n-NaOH des Filtrats | Menge HCOH im Filtrat gefunden | Daher aufgenommen | = Proz. | In Filtrat an N = Gelatine | Daher ausgefällt | = Proz. |
|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------------|---|------------------|---------|
| Ansatzmenge: 970 cem | | | | | | | | |
| 1111,0 | 6,00 | 15,54 = + 9,54 | 9,672 | 8,335 | 1,337 13,82 26,74 (33,74) | einprozentige HCOH-Lösung (32,124 Proz.) = 0,63403 = 3,9627 | 1,0373 | 20,75 |
| Ansatzmenge: 850 cem | | | | | | | | |
| 1111,0 | 30,00 | 31,08 = + 1,08 | 48,1860 | 46,8442 | 1,3418 2,78 26,82 (43,06) | fünfprozentige HCOH-Lösung (32,124 Proz.) = 0,3015 = 1,8842 | 3,1158 | 62,32 |
| Ansatzmenge: 700 cem | | | | | | | | |
| 1112,70 | 60,00 | 62,32 = + 2,32 | 96,3720 | 95,4210 | 0,99 19,02 (29,64) | zehnprozentige HCOH-Lösung (32,124 Proz.) = 0,28658 = 1,7910 | 3,2090 | 64,18 |
| Ansatzmenge: 500 cem | | | | | | | | |
| 1119,20 | 100,00 | 107,40 = + 7,40 | 160,620 | 160,479 | 0,09 2,82 (4,41) | fünfprozentige HCOH-Lösung (32,124 Proz.) = 0,2882 = 1,802 | 3,1980 | 63,96 |

eine Verminderung der gerbfähigen und gerinnbaren Anteile der Gelatine bewirkt und wahrscheinlich auch dauernd hydrolysierend auf die noch intakten Mizellen so einwirkt, daß die der Gerinnung fähigen Anteile vermindert werden. —

Es war nun aber nicht ausgeschlossen, daß der Mißerfolg der ersten Versuchsserie lediglich auf eine bestimmte Konzentration der Gelatinelösung beschränkt ist, und vielleicht bei Veränderung der Konzentration und dem Volum der Gelatine auch die gerinnungsfähigen Anteile gesteigert und verändert werden. Das traf zum Teil zu, wie eine Versuchsserie unter veränderter Formaldehydlösung und veränderter Gelatinelösung ergab (siehe Tabelle III). Bei dieser neuen Versuchsserie wurden demnach die Gelatinelösungen und auch die Formaldehydlösungen dem Volum und auch der Konzentration nach verändert, so daß also die Gesamtmischungen unter ganz anderen Bedingungen aufeinander einwirkten. Die dabei erhaltenen Gerinnungswerte und die Bestimmung der gegerbten Anteile führte zu ganz anderen Resultaten. Das erste Versuchsbeispiel mit großer Gelatine- und kleiner Formaldehydmenge führte zwar noch zu keinem wesentlichen anderen Gerinnungswert, wie der in der Tabelle I erhaltene Wert bei hoher Formaldehydkonzentration. Jedoch die drei anderen Versuche mit Steigerung des Formaldehydvolums führten zu Ziffern, die einigermaßen in sich übereinstimmten und zwischen 62 und 64 Proz. lagen. Demnach scheint hier unter diesen Bedingungen ein gewisses Gleichgewicht zwischen den gerinnbaren und nicht gerinnbaren Anteilen eingetreten zu sein, ohne daß jedoch das Maximum der gerinnbaren und gerbfähigen Anteile zur Ausfällung gelangt ist. Diese Erscheinung bedarf demnach noch einer Erklärung und weiterer experimenteller Bearbeitung. —

Was nun die titrimetrische Feststellung der Aziditätswerte anbetrifft, so muß nochmals betont werden, daß diese Bestimmungen nur geringen Wert besitzen, denn wie bei jeder Formoltitration nach Sørensen, und um eine solche handelt es sich hier ja letzten Endes, ist lediglich der Vorgang so aufzufassen, daß nur diejenigen sauren Anteile durch Titration festgestellt werden können, die infolge der Hydrolyse und Wechselwirkung der freien Aminogruppen mit dem Formaldehyd sich in der Lösung befinden. Dabei entzieht es sich völlig der Beurteilung, ob und in welchem Verhältnis der in der Lösung befindliche oder der ge-

ronnene Anteil an der Veränderung der Azidität beteiligt ist. Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß nach obiger Auffassung die absolute Azidität lediglich der in der Lösung befindliche Anteil hervorruft, während der geronnene Anteil gleichzeitig als Adsorbens auf die saure Lösung wirkt. Das geht auch aus besonders ausgeführten Aziditätsbestimmungen der Lösung in Verbindung mit dem geronnenen Anteil hervor. Die betreffenden Resultate sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.
Ergänzende Titrationen zu den Versuchen der Tabelle I.

| der Gelatinelösung | A z i d i t ä t in $\frac{1}{10}$ NaOH | | | = Differenz (Zunahme der Azidität) = ccm $\frac{1}{10}$ NaOH |
|--|--|---------|------------------------|--|
| | der HCOH-Lösung | = Summe | des Reaktionsgemisches | |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{5}$ n HCOH-Lösung | | | | |
| 22,0 | 3,00 | 25,0 | 65,5 | + 40,5 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{1}{1}$ n HCOH-Lösung | | | | |
| 22,0 | 10,5 | 32,5 | 82,0 | + 49,5 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm $\frac{2}{1}$ n HCOH-Lösung | | | | |
| 22,0 | 18,6 | 40,6 | 97,0 | + 56,4 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm ca. 15prozentige HCOH-Lösung | | | | |
| 22,0 | 49,2 | 71,2 | 127,5 | + 56,3 |
| Ansatzmenge: 500 ccm zweiprozentige Gelatinelösung + 500 ccm ca. 30prozentige HCOH-Lösung | | | | |
| 22,0 | 96,0 | 118,0 | 177,5 | + 59,5 |

Es wurde dabei im übrigen in gleicher Weise verfahren, wie bei den vorausgegangenen Versuchen, jedoch ohne Filtration titriert, und die Veränderung der Azidität berechnet nach Abzug der natürlichen Azidität der Formaldehydlösungen. Dabei zeigt sich, daß die erhaltenen Werte eine stetige Steigerung mit der Konzentration des Formaldehydes erfahren, d. h. mit der Verminderung der gerinnbaren Anteile findet eine Erhöhung der Azidität statt. — Es ist dabei aber auffallend, daß diese Aziditätswerte bei der Titration ohne die gerinnbaren Anteile abzufiltrieren, in fast genau dem umgekehrten Verhältnis stehen, wie die Aziditätswerte der filtrierten Lösungen (siehe Tabelle I), S. 49. Dabei hatte sich ergeben, daß die Zunahme der Azidität im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration der angewandten Formaldehydlösung

steht. Bei den vorliegenden Titrationsversuchen wurde aber gerade festgestellt, daß die Zunahme der Azidität im Verhältnis der Zunahme der Formaldehydlösung steht. Dieser scheinbare Widerspruch ist aber auf Grund der zwischen den gerinnbaren Anteilen und den nicht gerinnbaren gebildeten sauren Methylenverbindungen eintretenden Adsorptionserscheinungen erklärlich, die natürlich entsprechend der Höhe der gerinnungsfähigen Anteile steigen. Derartige Rückwärtsadsorptionen zwischen den in Lösung befindlichen Abbauprodukten und den unverletzten Kollagenmizellen habe ich seinerzeit auch schon bei einer größeren Arbeit über die Säureadsorption durch Bindegewebspulver festgestellt¹¹⁾. In dem vorliegenden Falle besteht aber noch insofern ein Unterschied, daß der gerinnbare Anteil nicht nur geronnen, sondern auch durch den Formaldehyd gegerbt wurde. Ein derartiges gegerbtes Produkt, welches genau die gleiche Elementarstruktur besitzt, wie das Bindegewebe der Hautsubstanz, ist auch in hohem Maße der Adsorption fähig. Diese energische Gerbung des gerinnbaren Anteiles führt demnach auch zu einer außerordentlichen Verstärkung der Adsorptionseigenschaft gegenüber Säuren und diese muß demnach auch im gewissen Verhältnis zur Konzentration der angewandten Formaldehydlösung stehen. Daraus erklärt sich, daß auch die Aziditätswerte der unter Anwendung von Salzsäure als Gerinnungsmittel durchgeführten Versuche mit der Konzentration der Formaldehydlösung sinken (siehe Tabelle II) und scheinbar im Widerspruch zu den vorausgegangenen Ausführungen die niedrigsten Gerinnungswerte auch die niedrigsten Adsorptionswerte ergeben. Die quantitative Durchgerbung dieses verhältnismäßig kleinen gerinnbaren Anteiles ist natürlich unverhältnismäßig größer, als in den verdünnten Formaldehydlösungen. —

Die vorliegenden Versuche geben gar keinen Aufschluß über den quantitativen Verlauf der Gerbung in bezug auf Aufnahme an Formaldehyd aus der Lösung durch den gerinnbaren Anteil. Ich habe zwar in Tabelle III Versuche angeführt zur Bestimmung des Formaldehydgehaltes, und zwar berechnet auf die Gesamtmenge der angewandten Gelatine und den geronnenen Anteil. Die Bestimmung geschah nach der Methode von Blank und Finken-

¹¹⁾ Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption, Sonderabdruck aus „Collegium“, Org. d. int. Vereins der Lederchemiker 1920, Nr. 599 — 604.

beiner¹²⁾, jedoch geht ohne weiteres mit Rücksicht auf das Verhalten der in Lösung befindlichen Anteile der Gelatine gegenüber Oxydationsmitteln hervor, daß die Methode völlig versagen muß. Auch die zweite Methode nach Romjn¹³⁾ ist ungeeignet. Bei beiden Methoden handelt es sich um Oxydation des zurückbleibenden Formaldehydes, sei es durch Wasserstoffsuperoxyd oder Jodlösung und dabei werden selbstverständlich die in Lösung befindlichen Gelatinebestandteile von Aminosäurecharakter mit betroffen. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen sind ähnlich denjenigen, wie sie Dakin¹⁴⁾ bei seinen Versuchen über das Verhalten der Eiweißabbauprodukte, speziell Aminosäuren, gegenüber Wasserstoffsuperoxyd gefunden hat. Dabei werden die Aminosäuren, z. B. Glykokoll, nach folgendem Schema oxydiert:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH}_2 \quad \text{CHO} \\ | \quad \quad | \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \rightarrow \text{HCOH} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}_2.$$

Es entsteht dabei also Formaldehyd und Ammoniak und Kohlensäure. Alle Bestandteile beeinflussen natürlich Oxydationsmethoden außerordentlich und man findet stets zuviel Formaldehyd in der Lösung und dementsprechend zu wenig an aufgenommenem Formaldehyd durch die Gelatine bzw. durch den gerinnbaren Anteil. Derartige Methoden zur Bestimmung des zurückgebliebenen Formaldehydes in der Lösung sind noch einigermaßen brauchbar bei Untersuchung der Gerbvorgänge mit Formaldehyd und Hautpulver. Dabei habe ich gefunden¹⁵⁾, daß die Menge der in Lösung gehenden Abbauprodukte der Haut eine praktisch konstante Ziffer darstellt, die nur einen verhältnismäßig geringen Prozentsatz der angewandten Hautsubstanz ausmacht. Demnach bleibt diese Fehlerquelle bei der praktischen Gerbung relativ immer dieselbe und wird schließlich verschwindend gering sein bei Anwendung hochkonzentrierter Formaldehydlösung zur Gerbung. Bei den vorliegenden Gelatineversuchen ist die Fehlerquelle aber ungeheuer groß infolge des in der Lösung befindlichen hohen Prozentsatzes an nicht gerinnbaren Anteilen, die mit oxydiert werden, so daß die quantitative Bestimmung des aufgenommenen Formaldehydes völlig versagt. Ich bin auch heute

nicht in der Lage, eine Methode angeben zu können, um den von dem gerinnbaren Anteil der Gelatine aufgenommenen Formaldehyd genau zu erfassen. Es wird das schließlich nur auf direktem Wege durch Wägung des gerinnbaren Anteiles möglich sein unter gleichzeitiger Bestimmung des Stickstoffgehaltes in dem getrockneten gerinnbaren Anteil und des Aschengehaltes. Nach Berechnung des Gelatinegehaltes aus dem Stickstoffwert + dem Aschengehalt ergibt sich aus der Differenz die von dem Trockenrückstand des gerinnbaren Anteiles der Gelatine aufgenommene Formaldehydmenge. Derartige Bestimmungen sollen später nachgeholt werden. Bekannt ist, daß sehr geringe Mengen Formaldehyd zur Gelatinegerbung genügen. Aber schon die Versuche mit Formaldehyd und Hautpulver, besonders mit den gesiebten Anteilen¹⁶⁾, haben ergeben, daß sehr große Mengen an Formaldehyd aufgenommen werden können, die wahrscheinlich mit derselben Gesetzmäßigkeit adsorbiert werden, wie ich es bei der Tierkohle beobachtet habe¹⁷⁾. Es ist sogar nicht ausgeschlossen, daß die Adsorptionsfähigkeit des gerinnbaren Anteiles der Gelatine noch viel energischer ist und in viel höherem Maße Formaldehyd bindet. —

Die Anwesenheit von Abbauprodukten des Kollagens vom Charakter freier Aminosäuren in der Gelatine ist meines Erachtens auch durch die Veränderungen und Verfärbungen bei der Einwirkung des Chinons bei der Chinongerbung erwiesen. Die Einleitung dieser Vorgänge geschieht zweifellos durch Wechselwirkungen mit den vorhandenen geringen Mengen Aminosäuren nach der Traube'schen bzw. Strecker'schen Reaktion¹⁸⁾.

Es erübrigt sich, nur noch kurz auf die physikalische Beschaffenheit des geronnenen und gegerbten Anteiles der Gelatine hinzuweisen. Im Gegensatz zu dem ungegerbten nicht geronnenen Anteil der Gelatine ist selbstverständlich der geronnene und gegerbte Anteil wasserunlöslich geworden. Die Bestandteile des Filtrates, welches den nicht geronnenen Anteil und den überschüssigen Formaldehyd enthält, sind selbstverständlich wasserlöslich und bleiben es auch nach dem Eindampfen der Lösung. Darin liegt der Beweis, daß tatsächlich die Gerbung der Gelatine lediglich mit den gerinnbaren Anteilen vor sich geht. Bei der Gesamt-

¹²⁾ E. Blank u. Finkenbeiner, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 2979 (1898).

¹³⁾ Romjn, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 15; 44, 13.

¹⁴⁾ Dakin, Journ. Biol. Chem. 1, 171—176 (1906).

¹⁵⁾ Collegium 1920, 185.

¹⁶⁾ Collegium 1921, Nr. 609.

¹⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 127 (1921).

¹⁸⁾ Collegium 1918, Nr. 579 und 580, S. 230, 241.

gerbung einer erstarrten Gelatinegallerte durch Formaldehyd wird scheinbar auch dieser nicht gerinnbare Anteil mit in den Gerbvorgang hineingezogen. — Ich bemerkte aber bereits in der Einleitung, daß sich der größte Teil der nicht gerinnbaren und daher auch nicht gegerbten Anteile aus dieser Gallerte durch Wasser herauslösen läßt, wenn auch nicht quantitativ. —

Theoretischer Teil.

Die vorliegenden Versuche über die Gerbung der einzelnen Bestandteile der Gelatine lassen deutlich erkennen, daß neben den einleitenden chemischen Vorgängen mit den einzelnen Bestandteilen der Gelatine in der Hauptsache physikalische Vorgänge bei der Gerbung stattfinden. Dabei spielt die Mizellarstruktur der Gelatine eine ausschlaggebende Rolle. Schon Traube¹⁹⁾ vertrat die Anschauung, daß die Gelatine zwei Körper von verschiedener Zusammensetzung enthält und bezeichnete diese als α - und β -Gelatine. Ich brachte diese Theorie in Zusammenhang mit der Mizellarhypothese von v. Nägeli²⁰⁾, nach welcher die Gelatine aus einem regelmäßigen Netzwerk von Mizellarverbänden besteht, deren Lücken mit den Abbauprodukten bzw. deren vermutlich kleineren Mizellen ausgefüllt sind. Das Verhältnis von intakten Mizellen und Mizellarverbänden zu den abgebauten Mizellen kann je nach Herstellung der Gelatine aus den Bindegewebsfasern außerordentlich schwanken. Die intakten Mizellarverbände lassen sich nach dem von mir angegebenen Verfahren²¹⁾ auf dem Wege der Gerinnung trennen und stellt dieser Gerinnungswert eine ziemlich konstante Ziffer für jede Gelatinesorte dar, die durch weiteren Abbau der Gelatine sinkt. Es entsteht nun die Frage, wie der Vorgang der Einwirkung des Formaldehydes auf diese zwei Körper, nämlich den gerinnbaren und nicht gerinnbaren Anteil der Gelatine, vor sich geht. Bei der Gerbung der Bindegewebsfaser bzw. des Hautpulvers, vertrat ich die Auffassung, daß der geringere Anteil, der in der Hauptsache Körper mit freien Aminogruppen enthält, mit dem Formaldehyd sich nach der Schiff'schen Reaktion zu Methylenaminosäuren umsetzt. Diese so gebildeten Methylenaminosäuren sind aber leicht wasserlöslicher Natur und nehmen, wie ich nachwies, bei der Bindegewebsgerbung keinen Anteil. Gegerbt werden

lediglich die intakten Mizellarverbände des Bindegewebes. Von den gebildeten Methylenaminosäuren wird zwar ein geringer Prozentsatz festgehalten, jedoch läßt sich dieser herauswaschen. Die intakten Mizellarverbände des Bindegewebes enthalten aber keine freien Aminogruppen, die mit dem Formaldehyd chemisch reagieren könnten, sondern für die Aufnahme des Formaldehydes durch diese intakten Mizellarverbände ergibt sich auf Grund meiner umfangreichen Feststellungen, daß diese genau nach den Adsorptionsgesetzen, wie bei jedem anderen Adsorptionsvorgang, vor sich geht und völlig analog wie bei Tierkohle verläuft. Bei langer Ausdehnung der Gerbung werden große Mengen an Formaldehyd gebunden und man kann demnach nicht von einer Absättigung irgendwelcher freien Aminogruppen nach Art der Schiff'schen Basen bei diesen intakten Kollagenmizellen sprechen. Genau das Gleiche liegt, allerdings in bezug auf Mengenverhältnisse verschieden, bei der Gelatinegerbung vor. Gegerbt wird auch hier nur der gerinnbare Anteil, der in Form von regelmäßigen Mizellarverbänden die Erstarrung der Gelatinegallerte bewirkt und in dem vorliegenden Fall auch den gerinnbaren Anteil darstellt. In der Lösung befinden sich die nicht geronnenen Anteile, die der chemischen Wechselwirkung mit dem Formaldehyd fähig sind und den Säuregehalt der Lösung infolge Bildung von leicht wasserlöslichen Methylenaminosäuren erhöhen. Der Vorgang der Formoltitration, der natürlich im innigen Zusammenhang mit diesen Gerbversuchen steht, spielt sich demnach lediglich mit den nicht gerinnbaren Anteilen, die wasserlöslicher Natur sind, ab. Der gerinnbare Anteil hat an der rein chemischen Wechselwirkung der Formoltitration keinen Anteil. — Daraus folgt ohne weiteres, daß, wenn der gerinnbare Anteil einer Gelatine sich vermindert, sich auch der durch Formaldehyd gegerbte Anteil im gleichen Verhältnis vermindert. Eine solche Verminderung des gerinnbaren Anteiles, der ja, wie bereits bemerkt, auch die Erstarrung der Gelatine bewirkt, kann durch Hydrolyse mittelst Säure oder durch Fermente hervorgerufen werden. Bei genügend intensiver und langer Einwirkung dieser Mittel kann die Gerinnung, Erstarrung und auch die Fähigkeit zur Formaldehydgerbung völlig verloren gehen. Diese Eigen-

¹⁹⁾ J. Traube, Zentralblatt für medizinische Wissenschaft 1886, Nr. 6.

²⁰⁾ v. Nägeli, Koll.-Zeitschr. 19, 205—206 (1916).

²¹⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 281 (1921).

schaft der Gelatineveränderung durch die genannten Einwirkungen, besonders durch Fermente, wird schon lange in der Mikrobiologie als Mittel zur Erkennung der Fermentwirkung der Mikronen benutzt²²⁾. Letzten Endes ist die Wirkung der Säure bzw. der Wasserstoffionen mit der Fermentwirkung identisch. Sobald also ein vollständiger Abbau des in der Gelatine befindlichen Restes an intakten Kollagenmizellen erfolgt, findet auch keine Gerbung mehr statt und die Produkte der Wechselwirkung zwischen diesen Anteilen sind wasserlöslicher Natur. —

Es fragt sich nun, welcher Natur der Vorgang der Gerbung mit den intakten, der Gerinnung fähigen Anteile durch den Formaldehyd ist. Ich hatte in zahlreichen Arbeiten²³⁾ über die Gerbung des Bindegewebes die Anschauung vertreten, das es die Polymeren des Formaldehydes sind, die bekanntlich außerordentlich zahlreich und zum Teil noch gar nicht untersucht sind. Diese werden durch die verschiedenartigsten Einflüsse in der Formaldehydlösung hervorgerufen und spielen dabei nach Lieben und seinen Schülern, Turbaba usw. katalytische Vorgänge eine große Rolle²⁴⁾. Besonders Salzlösungen der verschiedensten Art, ferner auch Säuren, vorwiegend aber geringe Spuren Alkali, beschleunigen die Bildung solcher kolloiden Stoffe in dem Formaldehyd. Bei dem Bindegewebe und besonders im vorliegenden Fall bei der Gelatinegerbung entstehen aber wahrscheinlich diese Stoffe unmittelbar erst im Kontakt mit den intakten Mizellen des Kollagens, während die Außenflüssigkeit immer noch einen homogenen Eindruck macht. Jedoch handelt es sich

im vorliegenden Falle, wie bemerkt, um Kontaktvorgänge, so daß die Bildung der Polymeren erst unmittelbar an den Grenzflächen der Kollagenmizellen vor sich geht, und sich der unmittelbaren Beobachtung entzieht. Man kann zwar Veränderungen im Trübungsgrad beim Zusammengießen der bei den vorliegenden Versuchen verwendeten Gelatine- und Formaldehydlösungen neben der Gerinnungserscheinung bis zu einem gewissen Grade wahrnehmen, die jedoch außerordentlich schnell während der Gerinnung wieder verschwinden, weil die Schnelligkeit der Adsorption dieser kolloiden Stoffe außerordentlich groß ist und die verbleibende Flüssigkeit nach Beendigung der Gerinnung den Eindruck einer wahren Lösung macht. Der Vorgang der Gerbung ist also letzten Endes eine Oberflächenwirkung durch die Mizellen, genau wie bei Tierkohle, und die Adsorption schreitet in dem Maße fort, als die Bildung der Polymeren des Formaldehydes aus den noch in Lösung verbliebenen Formaldehydmengen möglich ist. Erst dann kommt der Gerbvorgang zum Stillstand. —

Zusammenfassung.

Die Gerbung der Gelatine ist ein zweiphasiger Vorgang. Die eigentliche Gerbung des gerbfähigen Anteiles ist physikalischer Natur und an diesem nimmt nur der gerinnbare Anteil der Gelatine teil. Der nicht gerinnbare Anteil der Gelatine tritt mit dem Formaldehyd in chemische Wechselwirkung unter Bildung von Methylénaminosäuren. Die der Gerbung fähige Menge der Gelatine entspricht dem Gerinnungswert der unbehandelten Gelatine. Wird der gerinnbare Anteil durch Hydrolyse infolge Wasserstoffionenwirkung vermindert, so wird auch der gerbfähige Anteil dadurch vermindert. Die gerbenden Bestandteile der Formaldehydlösung sind die unlöslichen kolloiden Polymeren des Formaldehydes, die in der Hauptsache erst während der Einwirkung auf die Gelatine entstehen. —

²²⁾ Vgl. Mavrojannis, Das Formaldehyd als Mittel zur Erkennung der Gelatineverflüssigung durch Mikroben [Zeitschr. f. Hygiene 45, 108 (1903)].

²³⁾ Collegium 1918, Nr. 574—575, S. 25—61, Nr. 581—582, 583; 1919, Nr. 593; 1920, Nr. 601; 1921, Nr. 609. Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 221—223 (1920).

²⁴⁾ SB. d. K. Akad. d. Wiss. 41, 649 (1860); [1880, Nov.-Heft]; (1883, Jan.-Heft); Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 505 (1901).

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Hevesy, G. v., Notiz über die Beweglichkeit einwertiger organischer Ionen. (Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 77, 1921.)

Da man vielfach mit Anlagerungen von Wassermolekülen an kolloiddisperse Teile rechnet, ist auch hier der Befund des Verf. von Bedeutung, daß bereits

bei allen einwertigen organischen Ionen das Molekölion so groß ist, also die Stärke des elektrischen Feldes, mit welchem das Ion auf die Wassermoleküle einwirkt, so klein, daß keine Anlagerung von Wasser ans Ion stattfindet. R. E. Lg.

Herz, W., Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. (Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 25, 1921.)

Aus der Trouton'schen Regel und der Gleichung von Eötvös ergibt sich eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme beim Siedepunkt nichtassoziierter Flüssigkeiten. Dies kann dienen zur Bestimmung des Molekeldurchmessers und des Binnendrucks. R. E. Lg.

Tubandt, C., Ueber Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen. II. (Zeitschr. f. anorgan. und allgem. Chemie 115, 105, 1921.)

Bei Warburg's Versuch bewegte sich bei der Elektrolyse von erhitztem Glas nur das Na oder Li, nicht aber des Silikation. — In festem Silberhaloid oder Ag_2S wandern auch nur die positiven Metallionen, dagegen in PbCl_2 oder TbS nur die negativen Ionen. „Danach würden in den Gittern dieser Salze bei der einen Art die Anionen, bei der andern die Kationen ein zusammenhängendes Gerüst darstellen, in dessen Zwischenräumen die Ionen der anderen Art eingeordnet sind und sich darin mit dem elektrischen Strom frei bewegen können.“ Bei der Ionenwanderung in festen Elektrolyten spielen Reibungswiderstände nicht im entferntesten die Rolle wie bei den Lösungen. R. E. Lg.

Horst, F., Vergleichende Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen verschiedener Kohlesorten. Geht die von Wiechowski angegebene Probe parallel der Giftbindung? (Biochem. Zeitschr. 113, 99, 1921.)

Die Forderung von Wiechowski, daß 0,1 g Kohle 20 ccm einer 1,5 promill. Methylenblaulösung entfärben, erfüllen von sechs geprüften Kohlesorten nur zwei, nämlich vegetale von Merck und Carbovent. Die Methylenblauprobe nach Joachimoglu gibt praktisch die gleichen Ergebnisse wie die vorige. Die relative Adsorptionskraft der einzelnen Kohlen für Methylenblau, Jod (nach Joachimoglu) und Strychnin ist vollkommen gleich. Für dieses chemisch definierbare Gift gibt also die Wiechowski'sche und die Joachimoglu'sche Probe einen brauchbaren Maßstab. Diese sagen aber nichts aus über die Adsorptionsfähigkeit von Kohle für echte Toxine (Diphtherie-, Tetanustoxin, Rizin). R. E. Lg.

Samec, M., Zur Chemie der Polysaccharide* (Biochem. Zeitschr. 113, 255, 1921.)

Einwände gegen Herzfeld und Klinger. — Die Fähigkeit, mit Jod blaue Farbtöne zu geben, ist nicht an einen gewissen Dispersitätsgrad der Stärke bzw. ihrer Desaggregations- oder Abbauprodukte gebunden, sondern ist von einer gewissen Atomgruppierung im Stärkemolat oder Stärkemolekül abhängig. — Formaldehyd vernichtet zwar die Fähigkeit der Stärke, mit Jod die Blaufärbung zu geben, es desaggregiert aber die Stärkemolate nicht. (Vgl. Kolloidchem. Beih. 13, 165, 1920.) R. E. Lg.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Warburg, O., und E. Negelein, Ueber die Oxydation des Cystins und anderer Aminosäuren an Blutkohle. (Biochem. Zeitschr. 113, 257, 1921.)

Die Verbrennungsorte in den lebenden Zellen sind die Grenzschichten zwischen dem flüssigen Zellinhalt und den festen Strukturteilen. Viele Stoffe werden in diesen Grenzschichten verdichtet.

Feste Körper können Gasreaktionen beschleunigen. In den lebenden Zellen haben wir es dagegen mit Adsorption aus Lösungen zu tun. Wasser verdrängt

adsorbiertes Gas von der Kohleoberfläche. Deshalb nimmt Kohle aus wässrigen Lösungen nur geringe Gasmengen auf. Deshalb beschleunigen wässrige Kohlesuspensionen die Vereinigung von H_2 und O_2 nicht merklich.

H. Freundlich hat jedoch die Beschleunigung der Oxydation von Oxalsäure und von Phenylthioharnstoff durch Kohle beschrieben. Hierzu gesellt sich jetzt diejenige des Cystins: Bringt man in verdünnte wässrige Cystinlösungen Blutkohle und schüttelt bei 40° mit Luft oder Sauerstoff, so verschwindet die Aminosäure unter O_2 -Aufnahme, während gleichzeitig (wie in der Zelle) CO_2 , NH_4OH und H_2SO_4 als Endprodukte auftreten. Dieser Vorgang verläuft außerordentlich rasch. Ebenso verbrennen Leucin, Tyrosin und viele andere Aminosäuren der Kohle. Andere biologisch wichtige Stoffe: Zucker, Fettsäuren, Apfelsäure, Milchsäure sind im Vergleich zu den Aminosäuren an Kohle beständig.

[Diese Wirkung auf die Aminosäuren muß wohl in Betracht gezogen werden bei intravenösen Gaben von Inkarbon. — Auch das Verhalten von kolloidem Ag usw. sollte untersucht werden. Ref.] R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Bancroft, W. D., Probleme der Kolloidchemie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 83, 1921.)

Bei der Durchsicht dieser Zusammenstellung ist man erstaunt, wie viel Grundsätzliches da noch zu versuchen ist. So lautet die Frage Nr. 7: 1 L. Tierkohle hält 2,5 L. Luft adsorbiert. Vermindert sich das scheinbare Volumen, wenn man im Vakuum die Luft größtenteils entfernt? [Bei einem derartigen Versuch teilte sich das Kohlepulver in zwei Massen. Die obere stieg durch den Luftdruck im Reagenzglas nach oben. Außerdem bildeten sich kleine „Vulkane“, aus welchen Kohlepulver zerstäubte. Deshalb ist ein außerordentlich langsames Evakuieren notwendig. Ref.] — Oder Nr. 8: Platinschwarz hält viel mehr Wasserstoff fest als kompaktes Platin. Durch Kompression des ersteren müßte man feststellen können, wieviel gelöst und wieviel adsorbiert ist. — Für das Detektorproblem ist Frage 12 von Bedeutung, ob elektrische Wellen adsorbiertes Gas zu entfernen vermögen. — Nr. 37 schildert, wie wenig geklärt noch die Verhältnisse bei den selektiven Adsorptionen von Flüssigkeiten durch feste Körper sind. Das ist aber erforderlich zur Erklärung der Vorgänge bei der Flotation. — Nr. 38: Weshalb verteilt sich Gummiarabikum rascher in Wasser, wenn man die Gummistücke vorher mit Alkohol befeuchtet hatte? Handelt es sich allein um eine Wegnahme festgehaltener Luft? — Nr. 45 ist der Wunsch nach einem (wässrigen) Klebmittel, das nach dem Trocknen keine Feuchtigkeit mehr aufnimmt. — Bearbeiter derartiger Probleme möchten sich verständigen mit Prof. H. N. Holmes in Oberlin (Ohio), damit doppelte Arbeit vermieden wird. R. E. Lg.

Bancroft, W. D., Probleme der Kolloidchemie. II. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 152, 1921.)

Eine weitere Fülle von Aufgaben. Meist ist auch die Methodik schon angegeben. Man erstaunt, daß die oft sehr einfachen Versuche nicht gleich gemacht worden sind. Raumangel verbietet die verdiente

vollkommene Wiedergabe all der Anregungen. Diesmal betreffen sie die Adsorption von Festem durch Festes (Oxyde auf passivem Eisen, Zusammenlagerung feiner suspendierter Teilchen in Flüssigkeiten), Adsorption von Festem durch Flüssiges (Reversibilität der Kalomel-Elektrode) und Umgekehrtes (Adsorption von Jod durch roten Phosphor, von Jod aus verschiedenen Lösemitteln durch AgJ, verschiedenes Verhalten der verschiedenen Kohlearten bei der Adsorption von Jod, Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Farbstoffadsorption durch Zinnsäure usw., Bedeutung der N-Komponente für die Entfärbungskraft der Tierkohle), Oberflächenspannung (Dynamische Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Hg, Oberflächenspannung der Sole von Gelatine und Gummiarabikum, Einfluß adsorbierter Verunreinigungen auf die Kristallform des NaCl), Brown'sche Bewegung (Einfluß adsorbierter Lufthäutchen), Plastizität, Niederschlagstypen (Kristallbildung beim diffusionsartigen Zusammentritt zweier Reagenzien im Sand und ähnlichen Medien).

R. E. Lg.

Bancroft, W. D., **Probleme der Kolloidchemie. III.** (Journ. Ind and Engin. Chem. 13, 260, 1921.)

Peptisation: 93. Konzentrierte Zuckerlösung kann eine Fällung von CaCO_3 , Kalksilikaten, AgCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verhindern. Invertzucker trägt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ siebenmal besser als Rohrzucker. Kann Zuckerlösung (oder Glycerin) auch vorhandene Niederschläge peptisieren? — 98. Nitrozellulose wird peptisiert durch eine Mischung von Aether und Alkohol, nicht durch die einzelnen Komponenten. Auch manche andere Stoffe haben Mischungen nötig. Bei Nitrozellulose wirkt der eine Stoff (Alkohol) quellend, der andere nicht. Gilt ähnliches auch für die andern Stoffe? — 100. Es werden Ultrafiltrationen von Flußwässern gewünscht, um festzustellen, ob und wieviel CaCO_3 kolloid darin gelöst ist. — Herstellung von Kolloiden: 103. Fischer erhielt durch Elektrolyse von H_2SO_4 bei hoher Stromdichte an der Cu-Anode Kuprosulfat. Dies zerfiel bald in Cu und CuSO_4 . Kann man hiermit zu kolloidem Cu gelangen? — 104. Svedberg fand bei oszillatorischen Entladungen in organischen Flüssigkeiten eine Metallzerstäubung, welche in folgender Reihe anstieg: Fe, Cu, Ag, Al, Ca, Pt, Au, Zn, Sn, Cd, Sb, Ti, Bi, Tb. Was bedingt diese Reihe, die gar keine Beziehung hat zum Schmelzpunkt oder zur Zerstäubung durch Kathoden- oder Kanalstrahlen? — 105. Kann man nach dem Schoop'schen Prinzip durch komprimierten Wasserstoff Metalle in organische Flüssigkeiten zersprühen und dadurch kolloide Metallösungen (oder bei Verwendung einer Stickstoffatmosphäre die Nitrite) erhalten? — 108. Für medizinische Zwecke ist ein durch ein Nichtprotein geschütztes kolloides Silber erwünscht. — Ultrafiltration: 112. Eine Apparatur für nichtwässrige Sole ist erwünscht. — 113. Prüfung, ob Stearin in Olivenöl kolloid gelöst ist. — 115. Bei der Ultrafiltration hat man es mit einer stärkeren Wasserbewegung zu tun als bei der Dialyse. Vielleicht gehen gewisse Kolloide durch Ultrafiltermembranen, wenn man letztere in Dialysatoren verwendet, während sie bei der normalen Verwendung nicht durchgehen. — Farbe: 124. Wie ist der von Wo. Ostwald in geschmolzenem NaCl usw. erhaltene blaue und grüne Schwefel optisch zu deuten? — 126. Wenn Harrison's Theorie richtig ist, daß die sog. Jodstärke ihre blaue Farbe kolloidem Jod verdankt, so sollte die Oberflächenfarbe von festem Jod Blau sein. — 129. Bei $0,1 \mu$ Dicke ist eine Hämatitplatte nach Andersen (Amer. Journ. Science [4] 40,

370, 1915) im durchfallenden Licht gelb; dickere werden rötlich braun oder blutrot. Ein gelbes wasserfreies Ferrioxyd hat Diomond (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 401, R. 1918) durch Oxydation von Ferrisulfid erhalten. Bei Gegenwart von CaCO_3 erhält man auch bei hohem Fe-Gehalt gelbe Ziegelsteine, während sie bei Abwesenheit des CaCO_3 rot sein würden. Ist das Fe im ersteren Ton feiner verteilt? Mott (Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 34, 292, 1918) hat gelbes und rotes Eisenoxyd durch Verflüchtigung von Eisen im elektrischen Lichtbogen hergestellt. Das gelbe sei feiner. Leider hat Mott keine Analyse seiner Produkte mitgeteilt. — 134. Die Oberflächenbeschaffenheiten, welche den verschiedenen Glanz der Edelsteine bedingen, sollten physikalisch definiert werden. — Elektrische Eigenschaften: 138. Das im Wasser gewöhnlich negativ geladene Pt erhielt Billitzer in wässrigem Alkohol positiv geladen. Gilt das auch für andere Sole? — 139. Wann schlägt negative Osmose in positive um? — Beständigkeit: 142. Ein weiteres Studium der von Tieback beschriebenen Mischungen von Gummiarabikum und Gelatine ist erwünscht. Die Gelatine sollte zunächst salzfrei gemacht werden. Wie ist das Verhalten der Mischungen zu Salzen? — Braucht man wirklich mehr von einem Elektrolyten, um ein Sol gerade zu koagulieren, wenn man ihn besonders langsam zufügt? — 149. Was stabilisiert die Metallsole, welche nach Svedberg oder Bredig in organischen Flüssigkeiten erzeugt wurden? Elektrische Ladungen? Oder Zersetzungsprodukte jener Flüssigkeiten?

R. E. Lg.

Koenig, A. E., **Einige Faktoren, welche die rhythmische Fällung beeinflussen.** (Journ. of Physic. Chem. 24, 466, 1920.)

Aus Wasserglas wird durch Essigsäure, welche etwas K_2CrO_4 enthält, eine SiO_2 -Gallerte gebildet. Beim Eindiffundieren von CuSO_4 entstehen rhythmische Fällungen von basischem Kupferchromat. Die Abstände der Lagen entsprechen den Berechnungen von Okaya (Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. [2] 9, 442, 1918). Anwesenheit von Alkoholen oder Harnstoff in der Gallerte brachte die Lagen näher zusammen, Zucker und Glycerin wirkten umgekehrt. Anwesenheit von Kaolin, BaSO_4 , PbO_2 , Schwefel, Knochenkohle in der Gallerte störten die Schichtenbildung dann nicht, wenn sie gleichmäßig verteilt waren.

Ein mehrere Meter langes Glasrohr von 4 mm innerem Durchmesser verband zwei Flaschen, in welchem sich einerseits NH_3 , anderseits HCl , HBr oder HF befand. Es bildeten sich Nebelschichtungen von NH_4Cl usw. Aus H_2S und Cl_2 oder SO_2 bildeten sich Schwefelschichtungen.

R. E. Lg.

Loeb, J., **Ionenserien und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. III.** (Journ. of Gen. Physiol. 3, 391, 1921.)

Ionen, welche entgegengesetzte elektrische Ladung wie das Proteinion besitzen, vermindern die Quellung, den osmotischen Druck und die Viskosität der Proteine. Bei gleicher Ladung scheinen dagegen die Ionen (mit Ausnahme der H- und OH-Ionen) keine Wirkung auf diese Eigenschaften der Proteine zu haben, falls die Konzentration der Elektrolyte keine zu hohe ist. Die Hofmeister'sche Ionenserie ist irrtümlich dadurch entstanden, daß der Einfluß der zugesetzten Salze auf die H-Ionen-Konzentration nicht beachtet wurde.

R. E. Lg.

Prelinger, H., **Ueber eine Beobachtung an Liesegang'schen Ringen.** (Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. (3. Reihe) 1, 96, 1920.)

Zuweilen tritt bei den Silberchromat-Präparaten ein zweites, schwächeres Ringsystem auf, dessen Glieder etwas früher angelegt werden als die korrespondierenden Glieder des starken Ringsystems. Die Erscheinung sieht so aus, „als könne es sich hierbei um die Ausbreitung zweier verschieden schwerer Metallionen handeln. Da mit reinen Substanzen gearbeitet wurde, könnte man hierbei an Isotropieerscheinungen denken, wogegen aber natürlich die auch für einen gewöhnlichen Diffusionsvorgang überraschend große Ausbreitungsgeschwindigkeit des Phänomens spricht.“ [Vielleicht war die Gelatine doch nicht hinreichend gereinigt, so daß sich ein System von AgCl -Zwischenlinien ausbilden konnte. Ref.] R. E. Lg.

Wiegner, G., **Kolloidchemische Betrachtungen zur Indikatorenchemie.** (Chemiker-Ztg. 45, 200 1921.)

Fortsetzung der Versuche von Wo. Ostwald. Auch das neutrale Azolithmin ist gegen Salzzusatz empfindlich. K- und Ca-Ionen verfärben es bathochrom. Die Absorption verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen, die Farbe im durchfallenden Licht wird blau, der Indikator reagiert auf Neutralsalze basisch. Diese Verfärbung nach Blau hat für die Bodenkunde, wo Azolithmin als Indikator verwendet wird, ihre Bedeutung. Nach P. Lichti stellt man die Kalkbedürftigkeit eines Bodens durch Schütteln von 1 g Boden mit 10 ccm 10proz. KCl-Lösung und 1 ccm 1proz. Azolithminlösung fest. Diese Reaktion leistet ausgezeichnete praktische Dienste, was durch Untersuchungen im Laboratorium des Vortragenden bestätigt werden konnte. Die Blaufärbung beruht aber nicht immer auf alkalischer Reaktion schwach kalkhaltiger Böden, sondern sie wird oft durch Dispersitätsänderung infolge Koagulation durch Kalziumionen bedingt. KCl sensibilisiert den Indikator und setzt durch Basenaustausch aus Kalziumionen CaCl_2 in Freiheit. Das CaCl_2 bewirkt den Farbenumschlag. Humus wirkt schützend. Es müssen in Humusböden größere Mengen von Ca-Ionen vorhanden sein, ehe Blaufärbung eintritt, was mit den praktischen Erfordernissen übereinstimmt. Selbst Böden, die mit Salzsäure nicht aufbrausen, also nur adsorptiv gebundenen Kalk enthalten, zeigen noch die Reaktion, die sicherer ein Kalkbedürfnis anzeigt als die Prüfung des Bodens mit Salzsäure. Azolithmin ist ein spezifisches Reagens auf austauschfähige, zweiwertige Ionen im Boden, die alkalische Reaktion ist häufig nur durch Blaufärbung des Indikators infolge Neutralsalzmischung vorgetäuscht. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Grießbach, R., **Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 97, 22, 1921.)

Fällungen von BaSO_4 in Gegenwart von Ag-Salz zeigen, daß die okkludierten Ag-Mengen sehr stark durch die Korngröße und Bildungsgeschwindigkeit des ausfallenden Niederschlags beeinflusst werden.

R. E. Lg.

Kellner, J., **Die Beziehung der Viskosität von Destillat-Glyzerin zu seiner Reinheit.** (Zeitschr. d. Deutsch. Oel- u. Fett-Ind. 1920, Nr. 44.)

Aus der Viskosität lassen sich zuweilen genauere Hinweise auf organische Verunreinigungen finden als aus Reaktionen nach den Pharmakopöe-Vorschriften.

R. E. Lg.

Rusznayk, St., **Eine Methode zur Bestimmung der Chloride in kleinen Flüssigkeitsmengen.** (Biochem. Zeitschr. 114, 23, 1921.)

Kleine Abänderung der Methode von Korányi, welche ebenso wie diejenige von Bang in ihrer ursprünglichen Form darunter leidet, daß ein Teil des Chlors an den Eiweißniederschlag adsorbiert wird.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Bäckström, H. L. J., **Ueber die Affinität der Aragonit-Kalzit-Umwandlung.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 97, 179, 1921.)

Auch hier zeigt sich der von Wi. Ostwald gefundene Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Andresen, V., **Die Mineralisation und Remineralisation des Zahnschmelzes.** (Deutsch. Monatschr. f. Zahnheilk. 39, 97, 1921.)

Der Schmelz bildet sich durch einen kolloidchemischen Prozeß: In der Hauptsache durch Ausscheidung einer Emulsion von Schmelzkeim aus. Diese Emulsion enthält große Mengen von Kalzo-Globulin (Tomes, „Dental Anatomy“, London 1889) und zwar in Tropfenform (Andresen, Dental Cosmos 1904, 934). Diese kolloide Lösung koaguliert dadurch, daß sich die H-Ionenkonzentration oder die Konzentration des Auflösungsmittels ändert. Bei der Koagulation bilden sich die Globuli des Kalzo-Globulins zusammen und bilden eine anfänglich gelatinöse, anscheinend homogene Masse, eine präformierte Grundsubstanz, in welcher die Tomes'schen Fortsätze eingelagert sind. Der neu gebildete, noch wenig mineralisierte Schmelz ist noch schneidbar (Walkhoff, Römer). Dann erfolgt die eigentliche Mineralisation dieser wasserreichen, vorzugsweise organischen Grundsubstanz nach dem Prinzip der Niederschlagbildung in Gallerten. Die Tomes'schen Fortsätze wirken dabei als Kapillarröhren (Dochte), die die Zufuhr vermitteln. Dabei bildet sich um jeden Fortsatz eine Schmelzsäule. Durch rhythmische Fällung hierbei entsteht die Querstreifung des Schmelzes. Schichten von verschiedenem Gehalt an organischer Substanz wechseln miteinander ab.

Beim Durchbruch der Zähne ist, wie Pickerill („Verhütung von Zahnkaries“, Berlin 1913) durch Diffusionsversuche nachgewiesen hat, der Schmelz noch nicht fertig gebildet. Eindringende Speichelminerale sollen ihn dann erhärten. Dabei läßt die Nasmyth'sche Membran echt gelöste, nicht aber kolloidgelöste Stoffe durchdringen. Das Kalziumphosphat war im Speichel durch CO_2 in Lösung. Bei der CO_2 -Entweichnung fällt es aus.

Auf Grund dieser Ueberlegungen und von Versuchen mit Gelatinegallerten und entmineralisierten Elfenbeinplatten versucht Verfasser die Anwendung eines Zahnpulvers, welches vielleicht beim angegriffenen Zahn remineralisierend wirken könnte. Es enthält in der Hauptsache kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, und entwickelt durch seinen Gehalt an Natriumbikarbonat und Weinsäure beim Anfeuchten Kohlensäure.

R. E. Lg.

Bauermeister, H., **Bemerkungen zu dem „Beitrag zur Pulpenamputation unter Berücksichtigung des Pulpinals“.** (Deutsch. Monatsschr. f. Zahnheilk. 39, 122, 1921.)

Nebenbei auch hier Warnung vor den Formaldehyd enthaltenden Munifikationspasten. Der noch vitale Teil des Wurzelstumpfes wird „verledert“. Dadurch Schrumpfung, welche eine Trennung des Pulpastumpfes von der Wurzelkanalwandung herbeiführt. R. E. Lg.

Blum, L., **Die diuretische Wirkung des Chlorkaliums und die Rolle der alkalischen Salze bei der Pathogenese der Oedeme.** (Presse médicale 1920. Nr. 70.)

Empfehlung von KCl als Diuretikum für gewisse Fälle von mit Hydrops verbundener Nephritis. R. E. Lg.

Curschmann, H., **Klinisches und Experimentelles über das anaphylaktische Bronchialasthma der Fellfärber.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 195, 1921.)

Chlorkalzium, dessen Wirkung man gewöhnlich kolloidchemisch zu deuten versucht, kam als Prophylaktikum (Injektion oder Inhalation nach Heubner) gegen das p-Phenylendiamin-Asthma der Fellfärber und Kürschner wirken. R. E. Lg.

Dörenberg, **Ueber Grippebehandlung.** (Berl. klin. Wochenschr. 1920, Nr. 22.)

Kalomel gegen die Intestinal-Infektion. Zweckmäßig wird hierbei der Kalomel mit Ton vermischt. Dadurch wird erreicht, daß die Hauptmenge erst in Darm abgegeben wird. Außerdem zugefügtes Bisutum subnitricum bleibt auf der Darmschleimhaut haften und bringt dadurch auch den Kalomel in inniger Berührung mit dieser. R. E. Lg.

Hopewell-Smith, A., **Neuere Forschungen über die Pathologie des Mundes.** (Dental. Items 42. Nr. 8, 1920.)

Vollkommene Ablehnung der Theorie von Eckermann, daß das Dentin eine semipermeable Membran sei, in welcher kristalline, nicht aber kolloide Bestandteile des Speichels auf Grund osmotischer Kräfte hineinwanderten. Die Beust'sche Präpariermethode, wobei Farbstoffe unter Hochdruck durch den Wurzelkanal eingepreßt werden, wird Anlaß zu derartigen falschen Anschauungen gegeben haben. R. E. Lg.

John, M., **Ueber die Bedeutung der Blutdruckmessung und Funktionsprüfung der Nieren mittelst der Volhard'schen Verdünnungs- und Konzentrationsprobe für die Diagnose und Prognose der Nierenkrankheiten.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 180, 1921.)

Nach Munk sollen beim Oedem nicht allein Veränderungen der Gefäßwand, sondern der Körperzellen überhaupt angenommen werden. Eine derartige Zellveränderung oder, wie Munk sagt, „eine auf alle Körperkolloide sich erstreckende physikalisch-chemische Zustandsänderung“ scheint wenigstens bei den Nephrosen auf Grund so mancher krankhafter Erscheinungen (pseudochylöse Trübung des Serums und der Transsudatflüssigkeit infolge Ausflockung der am leichtesten fällbaren Substanzen des Euglobulin) durchaus im Bereich der Möglichkeit zu liegen. Dagegen steht Verf. der Oedemtheorie von M. H. Fischer weniger sympathisch gegenüber. R. E. Lg.

Kochmann, M., **Quantitative Untersuchungen des Magnesium - Kalk- und Barium-Sulfat-Antagonismus.** (Biochem. Zeitschr. 112, 291, 1920.)

Während die Entgiftung von BaCl_2 durch Na_2SO_4 chemisch vollkommen verständlich ist, müssen bei derjenigen von MgSO_4 durch CaCl_2 wohl kolloidchemischen Gesichtspunkte herangezogen werden. R. E. Lg.

Meyer, K. Th., **Ueber die Anwendung von Saponinsubstanzen bei Retraktion der Interdentalspapillen. bzw. bei Pyorrhoea alveolaris.** (Zahnärztl. Rundsch. 30, 17, 1921.)

Saponin als desinfizierendes Mittel, gemischt mit Kieselsäure „in jener ungeahnt feinen Verteilungsform, wie sie uns nur die Natur in Form der kieselsäurereichen Pflanzen bietet.“ R. E. Lg.

Peyser, **Ueber eine in der praktischen Medizin verwendbare Jodlösung.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 178, 1921.)

Daß die saure Reaktion der Gewebsflüssigkeit, des Organinhaltes oder der Umgebung der Bakterien für die Wirksamkeit der Pregl'schen Jodlösung notwendig sei, wird kolloidchemisch begründet: „Die Bakterien stellen kolloide Systeme dar, auf welche die Kationen in alkalischer Lösung denaturierend wirken, während die Kationen die Fällung aufheben. Die größte hemmende Wirkung haben Jod und Rhodan. In saurer Lösung ist jedoch das Umgekehrte der Fall, sodaß Jod und Rhodan dort die erste Stelle einnehmen, welche Kolloide fällen. Hieraus erklärt sich auch der außerordentlich günstige Erfolg bei Alveolarpyorrhöen, bei denen sich Jod und Rhodan (letzteres aus den Speichel) in ihrer Wirkung potenzieren.“ R. E. Lg.

Pincusson, **Physikalische und chemische Grundlagen der Lichtbehandlung.** (Münch. Mediz. Wochenschr. 68, 27, 1921.)

Licht, welches wirken soll, muß absorbiert werden. Die Lichtabsorption ist u. a. auch von der Größe der kolloiden Teile abhängig. R. E. Lg.

Scheuer, A., **Tierkohle in Verbindung mit Buckleys Trikesolformalinlösung 2:1 und rithätherischen Ölen zur Behandlung des Pulpagangräns.** (Zahnärztl. Rundsch. 29, 539, 1920.)

Tierkohle allein hatte hierbei keine genügende Wirkung. Außerdem ließ sie sich schlecht in den Wurzelkanal oder das Cavum pulpa einführen. Wohl aber brachte die im Titel genannte Kombination gute Heilwirkungen. R. E. Lg.

Seiffert, W., **Untersuchungen über den Einfluß oligodynamischer Metallwirkungen auf das Wachstum von Bakterien.** (Münch. Mediz. Wochenschr. 67, 1437, 1920.)

Nach dem Arndt'schen Gesetz wirken Substanzen, welche in hoher Konzentration abtötend wirken, in geringerer Konzentration wachstumshemmend, in noch geringerer anreizend, um schließlich in noch geringerer indifferent zu werden. Löhnert hatte bei oligodynamischen Versuchen alle Zonen gefunden, jedoch nicht an einem einzelnen Präparat. Dieses gelang nun Verf. bei Verwendung von Silbermünzen. Namentlich der Nachweis der zweiten (Hemmungs-) Zone erschien ihm wichtig. R. E. Lg.

Sonnenbruch u. W. Szyska, **Ueber einige neuartige Mittel (Euphillin und andere Amine) zur Beschleunigung der Blutgerinnung.** (D. Arch. f. klin. Med. 134, Heft 3, 4, 1921.)

Die stark gerinnungsbeschleunigende Wirkung des Aethylendiamin und Piperazin sind wahrscheinlich auf Vermehrung des Fibrinferments zurückzuführen.

R. E. Lg.

Keining, E., Ueber den serologischen Lues-nachweis durch Ausflockung nach der Methode von Sachs und Georgi. (Dermatol. Zeitschr. 30, 5, 1920.)

Für die Erkennung der Lues, namentlich im Primarstadium, ist die S.-G.-Reaktion unzulänglich. Nach Sicherstellung der Diagnose scheint die S.-G.-Reaktion während der Behandlung der Lues II auszureichen, u. U. sogar der Wassermannreaktion überlegen zu sein.

R. E. Lg.

Storm van Leeuwen, W., u. L. Esland, Adsorption von Giften an Bestandteile des tierischen Körpers. I. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 88, Heft 5, 1920.)

Serum, Hirnsubstanz, Lezithin adsorbieren Kokain und können dadurch dessen Wirkung wesentlich hemmen.

R. E. Lg.

Süphle, K., u. A. Müller, Ueber die Rolle der Adsorption bei der Einwirkung von Sublimat auf Bakterien. (Arch. f. Hygiene 89, Heft 8, 1920.)

Sublimat bleibt erst einige Zeit an den Bakterien nur adsorbiert, ehe es diese tötet. Gibt man frühzeitig Holzkohle zu, so werden die Bakterien wieder entgiftet.

R. E. Lg.

Seitz, A., Beitrag zur Aetiologie der Zahnkaries. (Münchn. med. Wochenschr. 68, 360, 1921.)

Tadellos erhaltene Zähne wurden teilweise mit einer Wachsschicht überzogen und in eine Mischung von Brot und Speichel gebracht. Nach einmonatlicher Einwirkung war eine künstliche Karies an den unbedeckten Stellen vorhanden: Lösung des Kalks durch die gebildete Säure und bakterieller Angriff der organischen Substanz. Bei stark ausgemahlenem Mehl ist infolge des höheren Gehaltes an Kleber und Stärke eine höhere Säurebildung und damit eine stärkere Karies zu erwarten.

R. E. Lg.

Schenk, P., Der Einfluß der intravenösen Injektion hypertotonischer Lösungen auf die Zusammensetzung und die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. (Zeitschr. f. d. ges. exp. Medizin, 11, Heft 3, 1921.)

Die Gerinnungsfähigkeit des Blutes wird vermehrt, wenn einem Menschen (bis zu 130 ccm) einer 10-prozentigen NaCl = Lösung infundiert werden. Von 20-prozentiger Dextroselösung injizierte Verf. bis zu 200 ccm. CaCl₂ kam in viel höherer Konzentration und Dosierung injiziert werden, als man bisher glaubte: z. B. 10 ccm einer 30-prozentigen Lösung. Nur muß die Injektion sehr langsam (5 Minuten) erfolgen. Dadurch starke Erhöhung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Verwendung bei Blutungen infolge Gefäßruptur.

R. E. Lg.

Lichtwitz, A., Der Wert unserer Wurzelfüllungssubstanzen. (Sammlung v. Abh. a. d. Zahnheilk., Heft 24, 1921.)

In der konservierenden Zahnheilkunde werden dafür verwandt: 1. Watte, ev. verkohlt, Asbest; 2. Zemente, z. B. Zinkoxychlorid, Zinksulfat, Zinkphosphat; 3) Guttapercha in Substanz oder Lösung; 4. weichebleibende Pasten, 5. Paraffin; 6. Perubalsam. — Verf. verwendet am meisten eine Kombination von flüssiger Albrecht-Masse (einem Kondensationsprodukt aus Resorzin und Formaldehyd) und weichebleibender Trikresol-Formalinpaste.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Czochralski, J., Lagermetalle und ihre technologische Bewertung. (Zeitschr. f. Metallk. 12, 371, 1920.)

Nur solche Legierungen sind zu Lagermetallen geeignet, in welchen härtere Kriställchen einer der Komponenten als Einschlüsse vorhanden sind. Auf diesen lastet dann die Welle. Macht man deren Dispersitätsgrad zu groß, so versagt die Wirkung.

R. E. Lg.

Grube, G., u. V. Reuß, Die metallographische Untersuchung des elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupfers. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 45, 1921.)

Der ganz schwach angesäuerten CuSO₄-Lösung war Gelatinelösung nach den Vorschriften von E. Müller und Bahntje (Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 317, 1906) zugesetzt worden. Die metallographische Untersuchung von Schichten, in welchen der Niederschlag senkrecht zur Oberfläche angeschliffen ist, ergab einen Aufbau aus regelmäßig abwechselnden parallelen Schichten von Kupfer und Gelatine. Durch Rühren entstehen zwar Verzerrungen des Niederschlags, jene Periodizität wird aber nicht gestört. Es wird angenommen, daß sich jedesmal zuerst eine dehnbare Haut aus Gelatine-Kupfer bildet, worin die Gelatine als Dispersionsmittel das entladene Kupfer längere Zeit in dispersem Zustand erhält. Der zweite Vorgang besteht in der Verfestigung des Niederschlags, wobei das Kupfer zu größeren Teilchen zusammentritt und Kupfer und Gelatine sich in Schichten übereinander lagern.

R. E. Lg.

Grube, G., Nachtrag zu voriger Arbeit. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 53, 1921.)

Sieverts und Wippelmann (Koll.-Zeitschr. 18, 72, 1916) waren dagegen zu der Deutung gekommen, daß die periodische Scheidung von Gelatine und kristallinem Kupfer schon eine primäre sei. Ihre etwas abweichende Struktur erklärt sich wohl dadurch, daß sie im L nur 0,01—0,1 g Gelatine verwandten, während Grube auf 0,5 g stieg und außerdem während der Elektrolyse das abgeschiedene Kolloid durch Zusatz frischer Gelatinelösung ergänzte.

R. E. Lg.

Mathers, V. C., u. W. H. Bell, Fällung von Zinn aus alkalischen Zinnbädern unter Verwendung von Zusatzmitteln. (Chem.-Ztg. 45, 8, 1921.)

Zusatz von Kopaivabalsam und Harz machte solche galvanische Niederschläge gut haftend. Ohne diese Zusätze waren sie nichthaftend, kristallin oder schwammig.

R. E. Lg.

Runge, J., Ueber die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Eisen. (Zeitschr. f. allgem. u. anorgan. Chem. 115, 293, 1921.)

Aus umgebendem Kohlepulver dringt C mit überrascher Geschwindigkeit in erhitztes Eisen ein, obgleich dem C bei der in Frage kommenden Temperatur ein merklicher Dampfdruck nicht zukommt. Die vorliegenden Versuche wurden mit C-haltigen Gasen gemacht, obgleich sich hierbei nicht entscheiden läßt, ob C oder Kohlenwasserstoffe eindringen (und so zementieren). Die gelöste Kohle bewegt sich im Eisen nach dem Diffusionsvorgang. In den ersten drei Minuten wandern aus einem schnell zementierenden Gas bei 930° etwa 0,6 mg durch je 1 qcm der Oberfläche. [Sind auch hierfür die von Tammann zwischen den Kristalliten angenommenen Spalten nötig? Ref.]

R. E. Lg.

Tammann, G., Die Gasabgabe kaltbearbeiteter Metalle während ihrer Rekristallisation. (Zeitschr. f. allgem. u. anorgan. Chem. 114, 278, 1920.)

„Okkludierten Gasen ist die Möglichkeit geboten, durch die während der Rekristallisation zwischen den einzelnen Kristalliten entstehenden Spalten zu entweichen.“ Bei einem weichen Kupferdraht war die Geschwindigkeit der Gasentwicklung CO_2 und CO zwischen 200 und 300° am größten. Bei dieser Temperatur ist auch die Geschwindigkeit, mit der die Aenderung der Eigenschaften durch Kaltbearbeitung sich ausgleicht, am größten. Auch die Abgabe von Dämpfen flüchtiger Metalle (z. B. von Pb aus Fe) findet nur während des Vorgangs der Rekristallisation statt.

R. E. Lg.

Tammann, G., Ueber die Vorgänge beim Abbau von Raumgittern, besetzt mit zwei verschiedenen Atomarten, insbesondere über den Abbau von Ag-Au-Mischkristallen. (Zeitschr. f. allgem. u. anorgan. Chem. 114, 281, 1920.)

Entzieht man einer Au-Ag-Legierung mit $\frac{1}{64}$ Mol Au, in der jedes Au-Atom von Ag-Atomen umgeben ist, mit HNO_3 ihr Ag, so erhält man das Gold nicht in atomdisperser Verteilung, wie es im Mischkristall vorhanden war, sondern in Form ultramikroskopischer Kristalle. Aus der Breite der Interferenzstreifen im Röntgenlicht (P. Scherrers Methode) ergibt sich eine geringere Dispersität als beim kolloiden Gold. Die Dispersität vermindert sich noch mehr, wenn man die Temperatur bei der Extraktion steigert. — Auch dann, wenn Stoffe vorhanden sind, welche das Kristallwachstum verhindern, besteht die große Neigung der bloßgelegten Au-Atome zum Zusammenritzen.

R. E. Lg.

Daniels, J., und C. R. Corey, Die Flotation von Antimonerzen. (Engin. Min. Journ. 103, 185, 1917.)

Günstige Resultate mit Kreosotölen und geringen Mengen H_2SO_4 . In den Flotationskonzentratoren fanden sich 60 bis 90 Proz. Sb.

R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Kühl, H., Aufgaben der Zement- und Mörtelforschung in Wissenschaft und Technik. (Chemiker-Ztg. 44, 627, 1920.)

Die Eigenschaft der Wasserdichtigkeit von Mörtel beruht weniger auf einer Porendichtung als auf einer Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Benetzung. [Vgl. die Möglichkeit der gleichen Anschauung bez. gewisser Wasserdichtungen bei Geweben. Ref.]

R. E. Lg.

d) Photographie.

Ives, F. E., Ein neuer photographischer Beizen-farbenprozeß. (Photograph. Korresp. 57, 103, 1920.)

Nach dem von Traube erfundenen „Diachrom-prozeß“ nehmen photographische Silberbilder, die in Jodsilber umgewandelt wurden, basische Farbstoffe auf. Nachdem letztere mit Tannin fixiert sind, wird das Jodsilber gelöst und man erhält ein transparentes Farbenbild. Der Autor gibt nun ein neues Verfahren an, bei dem als Beize an Stelle des Silberjodids eine Chromverbindung verwendet wird. Als Farbstoffe sind Safranin, Malachitgrün und Auramin besonders wirksam. Vom kolloidchemischen Standpunkt ist der Vorgang analog einem Färbeprozess auf gebeiztem Material.

F. Sekera.

Lobel, L., Ueber die Bildung von kolloidalem Silber in den Entwicklerlösungen und die Mittel zu dessen Beseitigung. (Phot. Rundsch. 57, 230, 1920.)

Namentlich in lange ausgenutzten Bädern kann es entstehen infolge der Löslichkeit des Ag Br im Sulfid. Solche Entwickler können noch großes Reaktionsvermögen besitzen, disponieren jedoch zu dichroitischen Schleiern. Durch Zusatz von Natriumsulfat kann man das kolloide Silber ausflocken und dann abfiltrieren. Man kann auch die Bildung des kolloiden Silbers verhindern, indem man von Anfang an Sulfat zusetzt.

R. E. Lg.

Mente, O., Neol-Entwickler. (Phot. Rundsch. 57, 263, 1920.)

Neol (= Paramidosalizylsäure) in Mischung mit Sulfid und Aetznatron gerbt (wie sulfidfreier Pyrogallol-entwickler) die Gelatineschicht an den überbelichteten Stellen. Dadurch dort eine Erschwerung des Eindringens. Dadurch ein besserer Ausgleich von Ueberbelichtungen als bei den meisten anderen Rapid-entwicklern.

R. E. Lg.

Schimmetschek, L., Der Tonungsprozeß im Lichte der neuesten Forschungen. (Photogr. Korresp. 56, 356, 1919.)

Der Tonungsprozeß der Silberbilder wird als ein elektrochemischer und zwar galvanischer Prozeß erkannt. Demnach wird im Goldtonbad das disperse Silber der Schicht auf galvanischem Wege vergoldet. Maßgebend für die Wirksamkeit eines Tonbades ist die Stellung des tonenden Elementes in der Spannungsreihe zum Silber.

F. Sekera.

Seyewetz, A., Die gebräuchlichen Methoden zum verschiedenfarbigen Tönen von silberhaltigen photographischen Papieren. (Chimie et Industrie 5, 3, 1921.)

Zum physikalischen Entwickler für Auskopierpapiere, der verschiedene Töne geben soll, verwendet Verf. den vom Ref. vorgeschlagenen Zusatz eines Schutzkolloids, um grobe Silberausscheidungen zu verzögern. Seine Mischung ist: Wasser 100 g, Metol 1 g, konzentriertes Gummiarabikum-Lösung 10 g.

R. E. Lg.

Volmer, M., Die Entwicklungstheorie des latenten Bildes. (Zeitschr. wiss. Photogr. 20, 189, 1921.)

Wi. Ostwald's Keimtheorie der Entwicklung hatte folgende Schwierigkeit: Auch das unbelichtete Ag Br-Korn sollte während der normalen Entwicklungszeit teilweise in Lösung gehen. Auch hier sollte sich eine übersättigte Ag-Lösung bilden. Fehlen könnte höchstens die Ansammlung des Ag durch Keimwirkung an einer Stelle. In Wirklichkeit findet man jedoch das unbelichtete Ag Br-Korn unverändert. Abegg hat deshalb (1904) angenommen, daß der Reduktionsvorgang umkehrbar sei: Daß er zum Stillstand kommt, sobald eine gewisse Konzentration des gelösten Silbers vorhanden ist. Im Anschluß hieran wird über die Versuche von Sheppard und Mees (1912) über eine Umkehrung der Wirkung des Eisenoxalat-Entwicklers berichtet. [Umkehrend wirkte jedoch in diesem Fall das als O-Ueberträger sehr wirksame Eisenoxysalz, welches sich aus dem Oxyd gebildet hatte. Ref.] Verf. errechnet daraus: „Die Silberlösung mußte 50fach übersättigt sein, bevor die Reaktion zum Stillstand kommt; sogar lokal noch wesentlich höher.“ „Eine solche hohe Übersättigungs-

möglichkeit ist wenig wahrscheinlich. Zwar haben Morse und Pierce (1903) aus Messungen an Liesegang'schen Ringen für Silberchromat eine Grenze der metastabilen Lösung dieses Salzes bei 145facher Uebersättigung ermittelt.“ Jedoch bezeichnet Verf. dieses Resultat als falsch, weil Bechhold's Nachweis (1905) nicht berücksichtigt worden sei, daß die Löslichkeit des Silberchromats in Ammoniumbichromat von entscheidender Bedeutung für das Zustandekommen der Ringe sei. [Diese Angabe von Bechhold stimmt jedoch nicht. Ref.] Jedenfalls wird die Umkehrbarkeits-Hypothese als unwahrscheinlich hingestellt.

„Die Abegg'sche Ansicht, daß das latente Bild aus metallischen Silberkeimen besteht, ist allgemein verlassen worden. Nimmt man ein Subhaloid an, so erhebt sich die Frage, warum aus diesem gleich festes Silber sich abscheidet und nicht auch eine übersättigte Silberlösung entsteht, wie beim Bromsilber.“ Verf. nimmt an, daß durch das Licht im AgBr „andersartig gebundene Ag-Atome resultieren. Eine direkte Keimwirkung dieser Atome ist ebenso schwer anzunehmen, wie eine Keimentstehung bei der Benetzung durch den Entwickler.“ „Man darf wohl sagen, daß die Keimtheorie der Entwicklung weder gut fundiert ist, noch die Vorgänge selbst befriedigend erklären kann.“

Die neue Auffassung fußt auf folgendem: „Bekannt und in der Spiegelindustrie angewandt wird die Tatsache, daß gleichmäßig starke Versilberung des Glases stets mit Sicherheit gelingt, wenn das Glas bereits einen sehr dünnen Silberhauch vorher erhalten hatte.“ [Danach wäre Lüppo-Cramer's Angabe, Koll.-Zeitschr. 28, 25 zu revidieren. Ref.] Aus einer sehr interessanten Beobachtung von Neogi bei der Bereitung von Kupferspiegeln (Zeitschr. f. anorg. Chem. 59, 213, 1908) wird geschlossen, daß es sich bei vorigem nicht um eine Keimwirkung auf das naszierende Ag handelt, sondern um eine katalytische Einwirkung auf das Reduktionsmittel. Liegt vielleicht auch bei der Entwicklung eine katalytische Beschleunigung des chemischen Vorgangs durch das Metall vor? — Verf. glaubt, dies bejahen zu können, weil er fand, daß die Oxydation von alkalischen Entwicklerauflösungen durch hindurchgeleiteten Sauerstoff mehr als doppelt beschleunigt wird, wenn er gefälltes Silberpulver zusetzte. [Bei einem analogen Versuch, vgl. Phot. Ind. 1919, 322, hatte Ref. vielleicht deshalb nicht den gleichen Erfolg, weil er Blattsilber als Katalysator verwendete. — Zur Einleitung der Entwicklung scheint also auch Volmer metallisches Silber im latenten Bild annehmen zu müssen.]

R. E. Lg.

f) Gerberei.

Griliches, E., **Zur Kenntnis der Einbadchromgerbung.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 342, 1920.)

Untersuchungen über den Einfluß der Azidität der Chromalaun-Gerblösungen auf die Gerbung. Reiner Chromalaun (also ohne Sodazusatz) ist entgegen den Angaben von W. Moeller ein Gerbstoff, das Produkt richtiges Leder. Wohl bekommt man damit nicht immer so weiche Ware wie mit basischen Lösungen. Viele vegetabilische Gerbstoffe liefern aber, für sich allein verwendet, auch kein so weiches Leder wie Kombinationsgerbungen. Mit sinkender Azidität steigt die Menge des aufgenommenen Cr_2O_3 , sinkt diejenige der aufgenommenen SO_3 und steigt die Weichheit.

R. E. Lg.

Lamb, M. C., **Kolloide Gerbstoffe.** (Chem.-techn. Industrie 2, 3, 1918.)

Beim Gerben mit Eichenrinde oder Quebrachoholz muß man bekanntlich die Blöße erst in gebrauchte Brühen bringen, um Schäden wie gezogene Narben, Totgerben usw. zu vermeiden. Diese gebrauchten Brühen wirken dadurch günstig, daß in ihnen die weniger leicht aufgenommenen kolloiden Nichtgerbstoffe angehäuft sind. Diese verzögern das Eindringen der Gerbstoffe. — Ein aus Pflanzensamen hergestellter kolloider Stoff „Tragasol“ eignet sich als Zusatz zu Gerbstoffen, um solche Effekte hervorzurufen.

R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Kratz, G. D., A. H. Flower, Cole Coolidge, **Die Wirkungsweise gewisser organischer Katalysatoren bei der Kautschukvulkanisation.** (Journ. Ind. and Eng. Chem. 12, 317, 1920.)

Die Wirksamkeit gewisser Substanzen ist darauf zurückzuführen, daß sie unter den Bedingungen, die für die Vulkanisation erforderlich sind, in einfachere Körper gespalten werden, die die beschleunigende Stickstoffgruppe enthalten. Die Aktivität des Stickstoffs ist auf den Wechsel von Drei- in Fünfwertigkeit zurückzuführen, wobei intermediär Schwefel gebunden wird. (Homogene Katalyse.) F. Sekera.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Liesegang, R. E., **Die Verflüssigung von Gelatine und Agar durch Kalksalze.** (Farben-Ztg. 24, 971, 1919.)

Die Beeinflussung des Quellungsvermögens von Gelatine und Agar durch konzentrierte CaCl_2 -Lösung wird untersucht. Die Gallerten werden in hochviskose Flüssigkeiten verwandelt, die sich als Klebemittel eignen. Als solche bilden sie eine hochwertige Grundlage für Leukoplast, um so mehr, als sich die für die Pflasterherstellung in Betracht kommenden Stoffe darin gut emulgieren lassen.

F. Sekera.

Sichel, F., u. G. Stern, **Holzleim.** (Kunststoffe 10, 58, 1920.)

Nach D. R. P. 319012 besitzen die xanthogensauren Salze schwach abgebauter Kohlehydrate (Stärke, Zellulose) die für einen Holzleim erforderliche Streichbarkeit und Bindekraft.

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Anonym, **Entgummierung von Seiden-Abfall.** (Textile Mercury 72, 603, 1920.)

Das Material wird in einem hermetisch verschlossenen, erhitzten Raum unter Druck gebracht. Dadurch Hydrolyse, welche den Entgummierungsproß erleichtert. Als Entgummierungsflüssigkeit wird eine Mischung von Seife und Soda aufgesprüht.

R. E. Lg.

Gibson, W. H., **Viskosität von Zellulose-Lösungen.** (Journ. of the Chem. Soc. London 117 (Trans.), 473, 1920.)

Man kann übereinstimmende Viskositätswerte bei Lösungen von Zellulose in Kupferhydroxyd-Ammoniak erhalten, wenn man die Einwirkung der Luft und des Lichts ausschließt.

R. E. Lg.

Rinoldi, L., **Wirkung und Vorteil der Verwendung von Leim beim Waschen und Färben von Wolle.** (Prog. Ind. Tint. Tess. 1920, 18.)

Es war festgestellt worden, daß gebrauchte Wasch- und Farbbäder gleichmäßiger in die Wolle eindringen. Die bisherige Theorie, daß die aufgenommenen Kalisalze eine Verseifung der Verunreinigungen unterstützten, hält der Nachprüfung nicht stand. Wahrscheinlich ist, daß der aufgenommene Woll-Leim, ein Proteid, so günstig wirkt. [In einer Bemerkung im Journ. of the Textile Inst. 11, 202, 1920 meint F. L. Barrett hierzu: Dieser Stoff wird eine Verminderung der Oberflächenspannung und damit eine Verbesserung der Benetzung der Wolle herbeiführen. Ein deutsches Patent bewege sich in dieser Richtung.] R. E. Lg.

Minor, J. E., **Zellulose-Schleim.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 131, 1921.)

Auf Grund eigener Forschungen und derjenigen von Schwalbe (vgl. Koll.-Zeitschr. 27, 265 1920) u. a. glaubt Verf. annehmen zu dürfen: Das bei Beginn der Zellulosezeretzung gebildete lösliche Dextrin wird gleich der noch unzersetzten Zellulose adsorbiert und bildet so mit dieser einen unlöslichen Komplex: die Hydrozellulose. Vermehrung des adsorbierten Dextrins bei gleichzeitiger Verminderung der unzersetzten Zellulose führt zum Schleim. Die adsorbierten Dextrine katalysieren die Hydrolyse der Zellulose. Nach vollständiger Hydrolyse bleiben nur lösliche Dextrine übrig. Wahrscheinlich infolge ihrer kolloiden Natur hat der Schleim ein größeres Wasseradsorptionsvermögen als die reine Zellulose. Fasern, welche vorher eine höhere Kupferzahl zeigen, gehen leichter in Schleim über als solche mit niedrigerer Kupferzahl. Bei ersteren war schon zu Anfang mehr von dem Katalysator (Dextrin) vorhanden. [Sollte dann aber nicht ein künstlicher Dextrinzusatz ebenso wirken, überhaupt die Zellulose in Hydrozellulose überführen können? Das ist doch höchst unwahrscheinlich. Ref.] Infolge ihres kolloiden Zustandes vermag Zellulose-schleim viel stärker Salze zu spalten, indem sie die Metallionen adsorbiert, als gewöhnliche Zellulose. [Daneben vergleiche man Rona u. Michaelis, Koll.-Zeitschr. 28, 94, 1921. Ref.]

Vorhave, **Spinnen von Kunstseide aus Viskose.** (Journ. of the Textile Inst. 9, 223, 1920.)

Nach dem holländischen Patent 3,352 werden dem koagulierenden H_2SO_4 -Bade lösliche Sulfate in dem Maße zugesetzt, daß die Menge der Sulfationen mindestens $1\frac{2}{3}$ mal größer ist als diejenige der H-Ionen. R. E. Lg.

m) **Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.**

F. Hoffmann-La Roche, **Herstellung von therapeutisch wichtigen kolloid löslichen Metallpyrophosphatkaseinverbindungen.** (Pharmz. Ztg. 66, 127, 1921.)

Kasein wird in Natriumpyrophosphat-Lösung gelöst und dann $CaCl_2$ oder $FeCl_3$ usw. zugesetzt. (D. R. P. 330816.) R. E. Lg.

Kroeber, L., **Argentum proteinicum, Albumose-silber, Proteinsilber, Protargol.** (Schweiz. Apoth.-Ztg. 1920, Nr. 47.)

1 g Albumosesilber wird mit 10 ccm absol. Alkohol 3 Minuten geschüttelt, dann filtriert, das Filtrat (gegen 7 ccm) mit HCl wieder auf 10 ccm gebracht. Letztere löst Proteinsilberspuren, welche durchgegangen sein sollten. War ionisiertes Silber vorhanden, so tritt AgCl-Trübung ein. R. E. Lg.

p) **Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.**

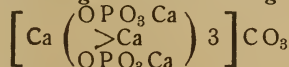
Czapek, F., **Zum Nachweis von Lipoiden in Pflanzenzellen.** (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 37, 207, 1919.)

Verdacht auf amikronisch verteilte Lipoidstoffe in den Zellen, die färberisch nicht zu fassen wären. Deshalb Versuche, dieselben durch tropfige Entmischung nachweisbar zu machen. Dies gelingt mit einer Mischung von Amylenhydrat 1, Pyridin 1, Wasser 8. Das Pyridin verhindert die den verdünnten Alkoholen eigentümliche stark quellende Wirkung. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Beitrag zum Studium des chemischen Aufbaues des Knochen- und Zahngewebes und seine grundlegende Bedeutung für die Beurteilung der Ursachenbildung der Knochen-rhachitis und der Zahnkaries. Von Dr. Th. Gassmann. (K. J. Wyss Erben, Bern 1921). 37 S. Preis 2 M.

In der Lehre von diesen Krankheiten hatte 1895 der Befund von Levy eine entscheidende Wendung gebracht, indem er nachwies, daß im rhachitischen und osteomalakischen Knochen das gleiche Verhältnis von $Ca:10Ca:5,80 PO_4:0,87 CO_3$ wie in gesunden gewahrt bleibt. Er schloß daraus, daß die alte Säuretheorie des Kalkabbaus im Organismus nicht stimmen könne. Denn als er Säure auf ein Gemisch von pulverförmigen $CaCO_3$ und $Ca_3(P O_4)_2$ einwirken ließ, verminderte sich zunächst der CO_3 -Gehalt. Referent konnte 1909 diesen einzigen Einwand gegen die Säuretheorie widerlegen, indem er nachwies, daß das Verhältnis doch stets gewahrt bleibt, wenn jene Verbindungen in einem gelartigen Milieu (wie bei den Knochen und Zähnen) eingebettet liegen. Kann so die Säure nur auf dem Diffusionsweg eindringen, so wird bis zu einer bestimmten Grenze alles, dahinter nichts abgebaut. (Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens.) Zeigte dies, daß die Säuretheorie wieder aufleben dürfe, so war damit doch noch nichts darüber gesagt, weshalb sich nun stets jenes Verhältnis von $Ca:PO_4:CO_3$ ausbilde. Hierfür ist die Werner'sche Theorie von Bedeutung, daß eine Verbindung höherer Ordnung



vorliege. — Diese Deutung wird hier von Gassmann weiter ausgebildet. Daneben weist er in den kranken Knochen und Zähnen einen erhöhten Mg-Gehalt nach, dessen schädigende Wirkung er (S. 28) kolloidchemisch zu deuten sucht. R. E. Lg.

Les Colloïdes. Par J. Duclaux. (Paris 1920, Gauthier-Villars und Cie.) 288 S.

Die Erkenntnis der grundlegenden Bedeutung, welche die Lehre von den Kolloiden für alle Zweige der Naturwissenschaften und der Medizin erlangt hat, veranlaßt den Verfasser zu einer Einführung in dieses Gebiet, welche auf den modernen Theorien aufbaut, aber durchweg ohne spezielle Kenntnisse auf einem Gebiete gelesen und verstanden werden kann. Er sucht dabei auch die Aufmerksamkeit seiner Landsleute auf die Bedeutung der Kolloidwissenschaft zu lenken, deren Wertschätzung in unserem Lande allein schon durch das Bestehen einer speziellen Fachzeitschrift dargetan ist: „à l'étranger, une revue spéciale est

consacrée aux colloïdes.“ — Behandelt sind: Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen; ihre allgemeinen Eigenschaften; die optischen Eigenschaften; die Filtration; die Konstitution der kolloiden Teilchen; Kolloide und Ionentheorie; die Adsorption und ihre Anwendungen; die Kolloide in der belebten Natur; der osmotische Druck; die Koagulation; und schließlich einige experimentelle Fragen wie Analyse, Trennung; Dialyse, Elektrolyse, Größenbestimmung. — Man vermißt viele wichtige Forschungsergebnisse, doch wird hierdurch der Zweck, eine allgemeine Einführung zu geben, wenig beeinträchtigt. Wir möchten aber die viel lebendigere Darstellung in der bekannten Ostwald'schen Monographie „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ vorziehen, zumal sie durch gute Abbildungen (die bei Duclaux fast vollständig fehlen) ergänzt wird, wenn auch die vorliegende Broschüre zu manchen Fragen mehr Material bringt. Duclaux Monographie wird in Frankreich ihren Zweck erreichen, die deutsche Literatur findet durch sie keine Bereicherung von Wert.

Bemerkt sei, daß der Verfasser deutsche Forschungsergebnisse weitgehend berücksichtigt; sie scheinen für den französischen Kolloidforscher so sehr Grundlagen der Wissenschaft zu sein, daß sie fast durchweg ohne Namensnennung verwendet werden. Bei der Zusammenstellung der Bibliographie S. 280 sind dem Verfasser wohl versehentlich einige Namen entgangen (Wo. Ostwald, Freundlich, Zsigmondy u. a.); der Verfasser hätte sonst auch die großen wissenschaftlichen Lehrbücher dieser Forscher anführen können, so enthält seine Zusammenstellung der „Ouvrages et Mémoires généraux“ auf S. 281 eben kein einziges Spezialwerk über die Kolloide.

Frankfurt a. M.

Walther Gerlach.

Fuel Oil in Industry. By Stephen O. Andros. (Chicago, The Shaw Publ. Co.) 274 Seiten. 3,75 \$.

Ein Abschnitt ist den sogenannten kolloiden Feuerungsmitteln gewidmet: Den Mischungen von flüssigen Kohlenwasserstoffen und gepulverter Kohle. Verfasser gibt selbst zu, daß der Ausdruck nicht kolloidchemisch richtig sei. Denn die Kohle bleibt dazu immer sehr viel zu wenig verteilt. 40 Gewichtsteile Kohle können in 60 Gewichtsteilen Öl so lange in der Schwebe erhalten werden, wie es für die Feuerungsanlage notwendig ist.

R. E. Lg.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12i, 32. B. 887125. Fa. C. F. Beer Söhne, Köln a. Rh. Verfahren zur **Herstellung kolloid löslicher Kohle**. 17. 8. 18. (27. 2. 21.)
 12i, 32. B. 589418. C. F. Beer Söhne, Köln a. Rh. Verfahren zur **Herstellung von kolloid löslicher Kohle**; Zus. z. Anm. B. 87125. 11. 11. 19. (27. 2. 21.)

2. Erteilungen.

- 12i, 37. 337796. Lecinwerk Dr. Ernst Laves, Hannover. Verfahren zur **Herstellung haltbarer kolloidaler Kieselsäure- bzw. Kieselsäureamylodextrinlösungen**; Zus. z. Pat. 323596. 16. 3. 19. L. 47910. (25. 4. 21.)
 30 h, 2. 334660. Gebrüder Schubert, Berlin. Verfahren zur **Gewinnung von Fermenten, Enzymen, Alkaloiden und anderen Stoffen aus Organenteilen und Pflanzen**. 23. 12. 17. Sch. 52379. (7. 2. 21.)
 30 h, 3. 334766. Hans Potratz, Werchow b. Kalau, N.-L. Verfahren zur **Herstellung starker Kalksalzlösungen in Emulsionsform**. 28. 9. 19. P. 38511. (7. 2. 21.)

- 12 o, 25. 335603. Dr. Isaak Lifschütz, Hamburg, Eidelstedter Weg 40. Verfahren zur **Herstellung von wässrigen kolloiden Lösungen eines Cholesterinderivats**. 17. 2. 17. L. 45546. (28. 2. 21.)
 12g, 1. 336500. Julius Müller, Hannover, Hildesheimer Str. 34. Verfahren zur **Herstellung besonders haltbarer kolloidaler Systeme**. 4. 3. 17. M. 60988. (21. 3. 21.)

Notizen.

Privatdozent Dr. H. Lüers, Direktor der wissenschaftlichen Station für Brauwesen in München, hat einen Ruf als ordentlicher Professor an die Hochschule Weihenstephan erhalten.

Prof. P. P. von Weimarn hält diesen Sommer an den Universitäten Tokio, Sendai und Kyoto eine größere Reihe von Vorlesungen über allgemeine Kolloidchemie.

Vom 12. bis 17. September findet in Jena der 16. Ferienkurs für wissenschaftliche Mikroskopie statt, mit Vorträgen, Demonstrationen und Übungen von Prof. Ambroux, Siedentopf, Köhler. Anmeldungen und Anfragen sind zu richten an Frä. C. Blomeyer, Gartenstr. 4, Jena.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- H. Bechhold u. S. M. Neuschloß: Ultrafiltrationsstudien an Lezithinöl.
 A. Stielmann: Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloidchemischer Kristallisationsvorgänge.
 H. Arnold: Fortschritte der Kolloidchemie in der Keramik seit Kriegsende.
 H. Haehn: Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinase-reaktion.
 G. Weißenberger: Ueber die Strukturen in dispersen Systemen.
 A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger: Die Bestimmung der schwefligen Säure im tierischen Leim.
 J. Voigt: Zur medizinischen Verwendung geschützter Metallhydrosole und der Deutung oder Erklärung ihrer Erscheinungen.
 A. Stiegler: Zeitliche Aenderung kolloider Zinnsäure nach Peptisation mit Lauge.
 E. Fonrobert: Der Kautschuk im Jahre 1920.
 R. Haller: Das Verhalten von Baumwolle und Wolle zu substantiven Farbstoffen.
 M. Adolf und Wo. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, III und IV.
 J. Don: Adsorption in Sandfiltern.
 A. Gutbier u. F. Flury: Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.
 P. P. v. Weimarn: Bemerkungen über Dispersion der Zellulose.
 A. v. Fischer: Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulosen.
 F.-V. v. Hahn: Zur Kenntnis der Sulfidsole, II.
 R. Keller: Dielektrizitätskonstanten koll. Lösungen.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel und Mitarbeiter: Ueber die Natur der Quellungs Vorgänge, I—V.
 N. Isgarischew: Ueber die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.
 E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten in Tontrübungen usw.
 M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, IX.

Dieser Nummer liegt ein Prospekt über den XVI. Ferienkurs für wissenschaftliche Mikroskopie vom 12.—17. September 1921

im Institut für Mikroskopie der Universität Jena bei, auf den wir hierdurch besonders aufmerksam machen möchten.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. II.

Zeitliche Aenderung kolloider Zinnsäure nach Peptisation mit Lauge.

Von Adolf Stiegler.

(Eingegangen am 25 März 1921.)

(Aus dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien.)

Schon 1885 zeigte Kohlrausch¹⁾, daß Lösungen anorganischer Salze oft bereits von einem Tage zum andern starke Aenderungen in ihrer elektrischen Leitfähigkeit aufweisen. In den meisten Fällen trat eine Erhöhung der Leitfähigkeit, oft um einige Prozente, ein. Ähnliche Beobachtungen wurden in späterer Zeit wiederholt gemacht. In vielen Fällen befanden sich die untersuchten Körper in kolloidem Zustande. Die hierher gehörigen Phänomene zerfallen für den ersten Blick in zwei Gruppen: Zeitliche Hydrolyse und Alterung von Kolloiden.

Die zeitliche Hydrolyse wurde von mehreren Autoren messend verfolgt. So z. B. untersuchte Goodwin²⁾ die Verhältnisse beim Eisenchlorid; William Foster³⁾ die Hydrolyse des Zinnchlorids; Kowalewsky⁴⁾ ebenfalls die langsame Reaktion zwischen Zinnchlorid und Wasser; Ruer⁵⁾ die Hydrolyse des Zirkonoxychlorids. In größerem Maßstabe wurden diese Untersuchungen von Karl L. Wagner⁶⁾ wieder aufgenommen; derselbe gab auch eine Hypothese der zeitlichen Hydrolyse, die er selbst folgendermaßen (loc. cit. Seite 101) formulierte:

„Das durch Hydrolyse eines Salzes einer schwer löslichen Metallbase primär entstehende kolloide, hochdisperse Metallhydroxyd adsorbiert infolge seiner großen Oberflächenentwicklung die freigewordene Säure. Folge davon: anfänglich geringes elektrisches Leitvermögen. Die mit der Zeit eintretende Abnahme des Dispersitätsgrades, bzw. Zunahme der Teilchengröße bedingt eine Abnahme der adsorbierten Säure und damit parallel Zunahme der freien Säure in der Lösung. Folge davon: allmählich ansteigendes elektrisches Leitvermögen.“

Abgesehen davon, daß in letzter Zeit ernste Bedenken gegen eine allzustarke Betonung der Adsorption bei Kolloidreaktionen (Wo Pauli) geltend gemacht wurden, die vor allem in einer Untersuchung über die physikalisch-chemische Analyse des Eisenoxysols⁷⁾ als überflüssig erwiesen wurde, liegt eine eingehende Prüfung der Wagner'schen Theorie, wie sie etwa durch Messungen der Ionenkonzentrationen möglich wäre, nicht vor. Wagner⁸⁾ hat in seiner zweiten Arbeit durch ultramikroskopische Teilchenzählung gezeigt, daß der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Abnahme des Dispersitätsgrades verbunden ist. Die anfänglich vorhandenen sehr kleinen Teilchen vereinigen sich im Laufe der Hydrolyse zu größeren, während gleichzeitig ihre absolute Zahl abnimmt. Diese Erfahrung würde sehr gut mit anderweitigen Beobachtungen am hiesigen Institute über die

¹⁾ F. Kohlrausch, Wiedemanns Ann. 28, 175 (1885).

²⁾ J. Goodwin, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 1 (1896); Phys. Review. 11, 193 (1900).

³⁾ William Foster, Phys. Review. 9, 41 (1899).

⁴⁾ R. Kowalewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 1 (1900).

⁵⁾ R. Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 282 (1903).

⁶⁾ Karl L. Wagner, Monatshefte f. Chemie 34, 95 (1913).

⁷⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917); Wo. Pauli, Polemik, Koll.-Zeitschr. 26, 20 (1920).

⁸⁾ K. Wagner, Monatsh. f. Chem. 34, 931 (1913).

Komplexbildung in polyvalenten Elektrolyten übereinstimmen, bei welchen fortschreitend Metallhydroxymoleküle mit anderen Salzmolekülen zusammentreten (Vergl. Wien. Akad. Anzeiger Nr. 16, [1920]).

Schwer mit den angeführten Erfahrungen in Verbindung zu bringen sind die Befunde von Spring⁹⁾. Dieser Autor fand nämlich, daß in Salzlösungen, die durch vier Jahre verschlossen gestanden hatten, eine Veränderung im optischen Verhalten eingetreten ist. Sie waren nämlich in dieser Zeit optisch leer geworden. Diese Beobachtung veranlaßte ihn, Leitfähigkeitsbestimmungen durchzuführen. Bedauerlicherweise waren solche gleich bei Herstellung der Lösungen nicht gemacht worden. Er half sich in der Art, daß er die Lösungen dann eindampfte, auf das ursprüngliche Volumen wieder auffüllte und die Messung durchführte. Er fand, daß die schon anfangs optisch leeren Lösungen eine sehr geringe Leitfähigkeitsänderung zeigten. Ganz anders die Lösungen, welche erst mit der Zeit optisch leer geworden waren. Diese sind in der nachfolgenden, von W. Spring gegebenen Tabelle durch * bezeichnet. Eine Sonderstellung nimmt das Kaliumbichromat ein.

Tabelle I.

| | Temperatur ° | Widerstand | | |
|---|--------------|------------|-------|---------|
| | | alt | neu | Differ. |
| KNO ₃ 38 Proz. | 15 | 69 | 67 | 2 |
| KNO ₃ 13 Proz. | 15,5 | 76,4 | 73 | 3,4 |
| KBr | 15,5 | 82,4 | 81,6 | 0,8 |
| Na ₂ SO ₄ | 16,5 | 125 | 122 | 2,8 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 18 | 689 | 125,7 | — 55,3 |
| ZnSO ₄ | 17 | 198,5 | 177,7 | 20,8 |
| CuCl* | 19 | 109,2 | 103,5 | 5,7 |
| CuSO ₄ * | 20 | 196,3 | 190,1 | 6,2 |
| MnCl ₂ | 20 | 80,2 | 80,5 | 0,3 |
| AlCl ₃ * | 20 | 81,2 | 73,3 | 7,8 |

Leider konnte W. Spring die in Aussicht gestellte weitere exakte Untersuchung nicht mehr durchführen, so daß für eine Beurteilung dieser Fälle die nötigen tatsächlichen Unterlagen nicht gegeben sind.

Der zweite Fall starker Leitfähigkeitsänderungen betrifft die Alterungserscheinungen von Kolloiden. Gleichzeitig mit diesen Änderungen geht eine Abnahme der inneren Reibung vor sich, wie dies die Untersuchung von Wo. Pauli und A. Fernau¹⁰⁾

am Ceroxydsol gezeigt haben. In der oben erwähnten Arbeit am Eisenoxydsol¹¹⁾ fand sich, daß sowohl beim allmählichen Altern, wie beim durch Erhitzen beschleunigten, keine entsprechende Veränderung der H^+ oder Cl^- Ionenkonzentration auftritt.

Interessante zeitliche Wandlungen im elektrischen Leitvermögen während der Alterung zeigen auch Alkaliproteine (Verbindungen von Proteinen mit Säuren sind dagegen durchaus stabil), wie dies aus einer Reihe von Arbeiten hervorgeht, die von Wo. Pauli¹²⁾ und seiner Schule durchgeführt wurden. Und zwar handelt es sich in diesen Fällen um eine ständige Abnahme des Leitvermögens, die auf einer fortschreitenden Laugenbindung wohl infolge tau-tomerer Umagerung in der Peptidbindung beruht.

Bei einer physikalisch-chemischen Untersuchung der Peptisation kolloider Zinnsäure mit Alkalilauge zeigten sich nun in der elektrischen Leitfähigkeit auffällige zeitliche Wandlungen, worüber in nachfolgender Arbeit berichtet werden soll, die ich auf Veranlassung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. Wo. Pauli durchgeführt habe.

Das Material.

Infolge der schweren Beschaffungsmöglichkeit von Zinnpräparaten in der Nachkriegszeit mußten die Versuche mit verschiedenem Material durchgeführt werden. Vielleicht ist dies mit ein Grund, daß sich die Werte nur innerhalb etwas weiterer Grenzen reproduzieren ließen.

Material A: 10 g kristallisiertes Zinntetrachlorid ($SnCl_4 + 5 H_2O$) (Kahlbaum) wurden jeweils in 10 Liter Wasser bei 80—100° (Temperatur des Wasserbades) gelöst. Im Laufe von Tagen wurde die Flüssigkeit opaleszierend, dann trübe und sedimentierte schließlich. Sodann wurde durch Dekantieren gewaschen und dies vierzig bis fünfzigmal wiederholt. In der ersten Zeit erfolgte das Absetzen der Suspension im Laufe weniger Stunden, mit fortschreitender Reinigung immer langsamer und gegen Ende, als die überstehende Flüssigkeit das verwendete Wasser ($\approx ca. 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$) an Leitfähigkeit kaum mehr übertraf, erst im Laufe vieler Tage und auch dann wurde die überstehende Flüssigkeit niemals

¹¹⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, loc. cit.

¹²⁾ Eine zusammenfassende Uebersicht dieser Arbeiten bei Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper I, (Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1920), Kap. VIII, 89.

⁹⁾ W. Spring, Bulletin de la société chimique de Belgique 24 (1910).

¹⁰⁾ Wo. Pauli u. A. Fernau, Koll.-Zeitschr. 20, 20 (1917).

ganz klar¹³⁾. Am 26. 4. 1920 hatte die überstehende Flüssigkeit eine spezifische Leitfähigkeit von $\kappa = 2,57 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Bis zum 1. 5. stieg die Leitfähigkeit nur auf $2,73 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Daraufhin wurde die Reinigung unterbrochen. Die Leitfähigkeit der dreiprozentigen Suspension war $3,80 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Material B: Chemisch reines metallisches Zinn (Kahlbaum) wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst (Platinblech als Katalysator). Diese salzsaure Zinnchlorürlösung wurde bei einer Temperatur von nahezu 100° in 10 Liter Wasser gegossen und im Sauerstoffstrom oxydiert. Die ursprüngliche tief dunkelgelbe Farbe der Lösung verblaßte bei fortschreitender Oxydation. Die weitere Reinigung wurde wie bei Material A vorgenommen, bis man folgende Werte erhielt:

$$\kappa \text{ (Waschflüssigkeit)} = 3,13 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1},$$

$$\kappa \text{ (Suspension)} = 6,74 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$$

+
die H Ionenkonzentration $1,23 \cdot 10^{-5}$

Die Suspension war gelblichweiß und kleistrig. Der Trockengehalt der verschiedenen Lösungen wurde nach dem Vorgange von W. Biltz durch Eindampfen von 10 ccm Lösung jeweils bestimmt. Die Suspensionen ergaben keine Reaktionen auf

+++
 NO_3' , SO_4'' ; Cl' und Fe. Der analytische Befund schließt aber nicht aus, daß die Suspension doch noch Spuren von Chlor zurückgehalten hat; nach allen Erfahrungen bei kolloiden Oxyden ist dies sogar wahrscheinlich. Nur können solche mit analytischen Methoden schwer festgestellt werden. Die kolloidchemischen Reaktionen charakterisierten die Präparate im Sinne W. Mecklenburgs¹⁴⁾ als 75— 100° Säuren.

Die titrimetrisch bestimmte Normalität der verwendeten Laugen wurde durch Leitfähigkeits- und elektrometrische Hydroxyl-Ionenkonzentrationsbestimmungen kontrolliert. Die Untersuchung auf Karbonatgehalt wurde durch Titration mit Phenolphthalein in Hitze und Kälte vorgenommen.

¹³⁾ Gegen Schluß der Reinigung, als sich die Leitfähigkeit des Waschwassers fast nicht mehr erhöhte, trat bei diesem Material regelmäßig ein merkwürdiges Phänomen ein: Es bildeten sich kurz nach dem Wechsel des Wassers bei der Sedimentation scharf abgegrenzte durchaus stabile Schichten in demselben aus (bis zu 6!). Dies zeigte sich während 3—4 Waschungen, um dann nicht mehr aufzutreten. Diese Erscheinung möchte ich noch weiter untersuchen.

¹⁴⁾ W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 368 (1909), 74, 207 (1912).

Methodik.

Die Elektroden, in denen die Leitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt wurden, waren vor dem Gebrauch gegläht und frisch platinirt worden. Nur dann konnte in Lösungen mit sehr geringer Leitfähigkeit im Telefon ein scharfes Minimum erzielt werden. Die Kapazität der Gefäße ist mit 0,01n und 0,001n KCl bestimmt worden. Dem Widerstandskasten war ein Kondensator parallel geschaltet. Ohne diesen war ein Arbeiten ausgeschlossen. Zur Ablesung wurde eine gewöhnliche Wheatstone'sche Brücke benützt. Alle Bestimmungen in dieser Arbeit sind bei 25° C vorgenommen. Der verwendete Thermostat war auf Zehntelgrade genau eingestellt. Suspensionen wurden unmittelbar vor jeder Leitfähigkeitsbestimmung aufgeschüttelt.

Uebersies wurden elektrometrisch noch zahlreiche H-Ionenkonzentrationsbestimmungen gemacht. Entgegen den Angaben von Varga¹⁵⁾ fand ich, daß in kolloider Zinnsäure bei größerer Uebung in solchen Messungen konstante Werte erzielt werden können. Ich arbeitete allerdings nur mit der von Wo. Pauli¹⁶⁾ angegebenen sehr bewährten Elektrode, die Varga nicht zur Verfügung gestanden haben dürfte. Die Zinnsäure wurde nach der Vorschrift dieses Autors mit elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff in die mit dergleichen Zinnsäurelösung vorgewaschenen Elektrode gepreßt, hierauf solange Wasserstoff durchgeleitet, bis die letzten Spuren von Luft verdrängt waren. Nachher wurde die Elektrode fünf Minuten lang rotiert. Dann die Gasatmosphäre wieder durch Einleiten von Wasserstoff gewechselt und die Elektrode so wie früher rotiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und sodann die erste Ablesung gemacht; hierauf wieder Wasserstoff eingeleitet, geschüttelt und gemessen. Dies wurde solange fortgesetzt, bis sich der Wert auf der Brücke nicht mehr änderte, d. h. das Ionengleichgewicht in der Elektrode hergestellt war. Je größer die Leitfähigkeit, desto rascher war im allgemeinen dieses erreicht; häufig schon bei der dritten Messung. Sehr schwer war oft die Bestimmung von Lösungen, deren Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-6} war. Da ließ sich manchmal auf der Brücke nur eine 10—30 mm lange stromlose Strecke abgrenzen. Für die Berechnung wurde das arithmetische Mittel der beiden Grenzwerte angenommen. Die Größenordnung der Wasserstoffzahl war aber in jedem Falle eindeutig.

¹⁵⁾ G. Varga, Kolloidchem. Beih. 11, 1 (1919).

¹⁶⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, loc. cit.

Tabelle II.

| Material: A | Versuch a | Material: A | Versuch b |
|-------------|--|-------------|--|
| 6. 5. 1920 | $\alpha = 3,80 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ | 22. 3. 1920 | $\alpha = 14,31 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ |
| 7. 5. 1920 | $\alpha = 6,88 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ | 24. 3. 1920 | $\alpha = 16,80 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ |
| 8. 5. 1920 | $\alpha = 7,32 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ | 28. 3. 1920 | $\alpha = 17,90 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ |
| | | 3. 4. 1920 | $\alpha = 24,89 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ |
| | | 6. 4. 1920 | $\alpha = 24,89 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ |

Tabelle III.

| Material: A. 24. 3. 1920, Versuch a | | | Material: A. 28. 3. 1920, Versuch b | | |
|-------------------------------------|---|---|-------------------------------------|---|---|
| Proz. Sn O ₂ | $\alpha_{\text{Susp.}} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | $\alpha_{\text{(Susp.)}} - \alpha_{\text{(H}_2\text{O)}}$ | Proz. Sn O ₂ | $\alpha_{\text{(Susp.)}} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | $\alpha_{\text{(Susp.)}} - \alpha_{\text{(H}_2\text{O)}}$ |
| 3 | 16,8 | 13,12 | 3 | 17,90 | 14,90 |
| 1,5 | 9,77 | 6,09 | 1 | 8,21 | 5,21 |
| 1 | 7,39 | 3,71 | 0,6 | 5,77 | 2,77 |
| 0,6 | 5,82 | 2,14 | 0,3 | 3,89 | 0,89 |
| 0,3 | 4,26 | 0,58 | 0,15 | 3,33 | 0,33 |
| Wasser | 3,68 | | Wasser | 3,00 | |
| Fig. 1 | Kurve I | III | | II | IV |

Tabelle IV.

Material: A. Stammlösung: In 10 ccm: 0,2351 g Sn O₂, 0,312 n Sn O₂, 0,001n KOH.

| Verdünnung | Sn O ₂ : KOH | Zeit | $\alpha_{\text{(Sol.)}} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | π Volt | C _{O H} |
|-----------------|-------------------------|--------|--|------------|--|
| | | 1920 | | | |
| $\frac{1}{4}$ | 156 | 13. 5. | 25,18 | | $C_H = 1,31 \cdot 10^{-7}$ $C_H = \begin{cases} 9,69 \cdot 10^{-8} \\ 1,18 \cdot 10^{-7} \end{cases}$ |
| | | 14. 5. | 25,59 | | |
| | | 15. 5. | 27,38 | | |
| | | 17. 5. | 30,16 | | |
| | | 18. 5. | | | |
| $\frac{1}{2}$ | 78 | 18. 5. | 68,53 | 0,6614 | $C_H = 3,13 \cdot 10^{-7}$ |
| $\frac{1}{8}$ | 52 | 20. 5. | 30,76 | 0,7263 | $3,60 \cdot 10^{-7}$ |
| $\frac{1}{4}$ | 39 | 20. 5. | 31,51 | 0,7095 | $1,85 \cdot 10^{-7}$ |
| $\frac{1}{5}$ | 31,2 | 22. 5. | | | |
| | | 23. 5. | | 0,7554 | $1,14 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 25. 5. | | 0,7338 | $4,85 \cdot 10^{-7}$ |
| $\frac{1}{6}$ | 26 | 25. 5. | 35,46 | 0,7549 | $1,12 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 26. 5. | | 0,7499 | $9,17 \cdot 10^{-7}$ |
| $\frac{1}{7}$ | 22,2 | 25. 5. | 33,49 | 0,7903 | $4,55 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 26. 5. | | 0,7825 | $3,34 \cdot 10^{-6}$ |
| $\frac{1}{9}$ | 17,3 | 25. 5. | 39,16 | 0,8002 | $6,74 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 26. 5. | | 0,7708 | $2,10 \cdot 10^{-6}$ |
| $\frac{1}{11}$ | 14,2 | 25. 5. | 42,98 | | |
| | | 27. 5. | 44,85 | 0,8252 | $1,81 \cdot 10^{-5}$ |
| $\frac{1}{16}$ | 9,75 | 27. 5. | 69,69 | 0,8596 | $7,09 \cdot 10^{-5}$ |
| | | 1. 6. | 71,24 | 0,8375 | $2,95 \cdot 10^{-5}$ |
| $\frac{1}{31}$ | 5,02 | 27. 5. | 126,92 | 0,8807 | $1,64 \cdot 10^{-4}$ |
| $\frac{1}{64}$ | 2,4 | 28. 5. | 144,36 | 0,8918 | $2,54 \cdot 10^{-4}$ |
| | | 30. 5. | | 0,8167 | $1,29 \cdot 10^{-5}$ |
| $\frac{1}{128}$ | 1,2 | 30. 5. | 147,81 | 0,8786 | $1,51 \cdot 10^{-4}$ |
| $\frac{1}{256}$ | 0,67 | 30. 5. | 146,64 | 0,8790 | $1,53 \cdot 10^{-4}$ |
| $\frac{1}{512}$ | 0,3 | 31. 5. | 186,29 | 0,8939 | $2,76 \cdot 10^{-4}$ |

In dem von Pauli angegebenen Apparate dient ein schmales rechteckiges Platinblech als Elektrode. Tauchte dasselbe auch tief in die Flüssigkeit ein, so bemerkte ich doch im Gegensatz zu den Angaben von L. Michaelis¹⁷⁾ für seine Elektrode keine Verzögerung in der Einstellung der Konstanz. Mitunter zeigte die Elektrode plötzlich falsche Werte. Worauf diese anscheinende Vergiftung zurückzuführen war, ließ sich nicht feststellen. In diesem Falle mußte natürlich gegläht und neu platinisiert werden. Auch machte ich die Beobachtung, daß gelegentlich einzelne Verdünnungen mitten aus einer Serie heraus sich besonders schlecht messen ließen, trotzdem die Elektrode vollständig in Ordnung war. Auch hierfür kann ich keinen Grund angeben, da eine spezielle Untersuchung dieser gelegentlichen Anomalien nicht lohnend erschien.

Als Bezugs elektrode diente durchweg ein Quecksilber-Kalomel-Halbelement; das mit 1n KCl beschickt war. Als Zwischenflüssigkeit wurde eine gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet. Es wurde also folgende Kette aufgebaut:

Platin_H / Zinnsäurelösung / KCl gesättigt
1n KCl / Hg Cl / Hg

Diese Kette wurde gegen einen Akkumulator geschaltet, dessen elektromotorische Kraft mit einem Normalelement bestimmt wurde. Zur Vervollständigung der Anordnung diente eine verlängerte Wheatston'sche Brücke und ein besonders empfindliches Kapillarelektrometer. Die Schaltung war nach Poggen dor f gemacht worden. Die Messungen wurden bei 21–23° Außentemperatur vorgenommen. Für die Berechnung der Ionenkonzentrationen dienten die Tabellen von J. Matula¹⁸⁾.

Die Lösungen konnten leider nicht in der Elektrode während längerer Zeit messend verfolgt werden, da das Platin der Elektrode auf die Aenderung der Ionenkonzentrationen katalytisch beschleunigend einzuwirken scheint. So zeigte z. B. ein bestimmtes Zinnsäuresol ($\text{KOH} = 0,001\text{n}$) am 29. 1.: $\text{C}_{\text{OH}} = 2,78 \cdot 10^{-4}$. Diese Lösung blieb über Nacht in der Elektrode. C_{OH} sank auf $4,06 \cdot 10^{-5}$. Im wohlverschlossenen Meßkolben änderte sich dagegen die Konzentration nicht merklich. Am 31. 1. fand ich noch den Wert $\text{C}_{\text{OH}} = 2,74 \cdot 10^{-4}$. Dieser Befund ist nicht vereinzelt, ganz ähnliche Wirkungen der

Platinelektroden sind im hiesigen Laboratorium an Kaseinaten¹⁹⁾ und neuerlich an Globulinen beobachtet worden.

Die besonderen Arbeitsvorschriften für Kolloide wurden, soweit die Möglichkeit vorhanden war, peinlichst befolgt. Es werden nur gründlichst gedämpfte Gefäße verwendet. Viele Schwierigkeiten bereitete die schlechte Qualität der jetzt erhältlichen Glassorten, die Jenaer Gefäße nicht ausgenommen.

Versuche mit reiner Suspension.

Reine Zinnsäuresuspensionen zeigen deutliche Alterungserscheinungen, die in einem Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit zum Ausdruck kommen und zwar in der ersten Zeit schon von einem Tage zum andern. Zur Veranschaulichung lasse ich zwei Messungsreihen folgen.

In diesen Versuchen war die Zinnsäure dreiprozentig.

Kohlensäure kann nicht die Ursache dieses hohen Anstieges der Leitfähigkeit sein, denn diese bewirkt umgekehrt nach den Versuchen von Glixelli²⁰⁾ eine Entladung der Zinnsäuresuspension, die nach Durchleiten von kohlenstofffreier Luft wieder aufgehoben wird. Ueberdies ist nach Glixelli's Versuchen die Wirkung der Kohlensäure eine recht geringe. Die hohe Leitfähigkeit des in Tabelle II mitgeteilten Versuches b ist auf die besondere Reinheit des Materials zurückzuführen, das den isoelektrischen Punkt überschritten hat und als stärkere Säure funktioniert²¹⁾.

Mit einer besonders reinen Suspension stellte ich auch eine Reihe von Verdünnungsversuchen mit Wasser an. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle II an zwei Versuchen. Siehe Fig. 1.

Bei der außerordentlich niedrigen Leitfähigkeit der Ausgangssuspension sind die erhaltenen Werte mit Unsicherheiten behaftet. Die einzelnen Verdünnungen wurden meist bis zu zwanzigmal hergestellt und der niederste Wert als jedenfalls richtigster in Rechnung gezogen. Die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers wurde dabei dauernd kontrolliert.

Subtrahiert man die Leitfähigkeit dieses Wassers von der Gesamtleitfähigkeit, so gelangt man zu einer Schätzung der Leitfähigkeit der Suspension an sich. Die erhaltenen Werte sind

¹⁷⁾ L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (J. Springer, Berlin 1914), 151.

¹⁸⁾ J. Matula, Tabellen zur elektrometrischen Bestimmung von Ionenkonzentrationen (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1917).

¹⁹⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, Biochem. Zeitschr. 99, 229 (1919).

²⁰⁾ St. Glixelli, Koll.-Zeitschr. 13, 194 (1913).

²¹⁾ Vgl. die diesbezüglichen Ausführungen bei Glixelli, loc. cit.

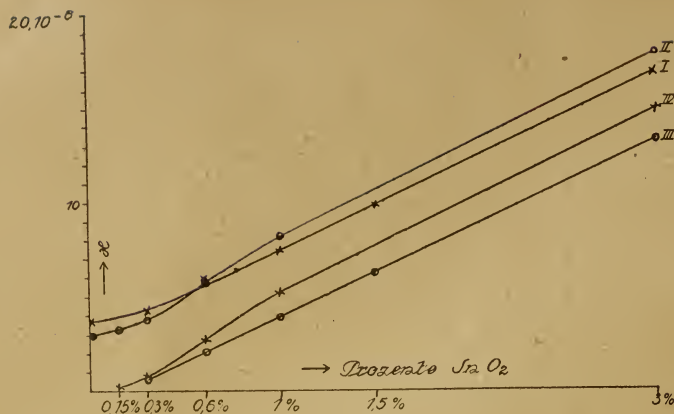


Fig. 1

in der dritten Kolonne der beiden oben in Tabelle II gegebenen Versuche verzeichnet. (Fig. 1, Kurve III und IV). In der Ausgangslösung hatte man die Eigenleitfähigkeit des Dispersionsmittels durch Ultrafiltration feststellen können, wäre aber auf diesem Wege kaum zu einem richtigeren Werte gelangt, als bei meinem Vorgehen: einfach die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers von der Gesamtleitfähigkeit zu subtrahieren, da infolge der vollkommenen Reinheit des Materials das Dispersionsmittel elektrolytfrei war.

Einige meiner Werte scheinen den Befund von Duclaux²²⁾ zu bestätigen, daß die Leitfähigkeit der „Mizelle“ sich rascher ändert, als die Konzentration. Die Werte, welche dies zeigen, sind bei den Versuchen in Tabelle III durch Klammern zusammengefaßt. Ich führe die Tatsache hier an, ohne zu den weitgehenden theoretischen Deduktionen dieses Autors Stellung zu nehmen. Die parabolische, gegen die Abszisse konkave Kurve Varga's²³⁾ konnte ich jedenfalls nicht reproduzieren. Meine Werte ordnen sich beinahe linear an (Fig. 1).

Peptisationsversuche mit Lauge.

Diese wurden folgendermaßen durchgeführt. Die reine Suspension wurde im Meßkolben mit einer bestimmten Menge Lauge versetzt, so daß die Lösung in bezug auf diese eine bestimmte Normalität hatte, 0,01n oder 0,001n.

Die so hergestellten Stammlösungen wurden dann mit Lauge von gleicher Normalität weiter verdünnt, so daß alle Verdünnungen der einzelnen Serien gleiche Normalität in bezug auf Lauge aufwiesen. Gleichzeitig trat natürlich mit fortschreitendem Laugenüberschuß über die

Zinnsäure auch fortschreitende Peptisation ein. Der Gehalt an Zinnsäure nahm entsprechend ab. Tabelle IV und Fig. 2 geben die erste Versuchsreihe mit 0,001n Lauge wieder.

Es zeigt sich, was ja zu erwarten war, daß der Anstieg der Leitfähigkeit mit abnehmendem Zinnsäuregehalt ein ganz kontinuierlicher ist. Mit Rücksicht darauf, daß die Versuche an verschiedenen Tagen angestellt wurden, ist es bei deren schwerer Reproduzierbarkeit nicht verwunderlich, wenn die Werte nicht vollkommen in eine Kurve fallen. Die Werte für die Verdünnungen $\text{SO}_2 : \text{KOH} \dots 2,4, 1,$

2, 0, 6 sind zu niedrig, was darauf zurückzuführen ist, daß sie nicht sofort nach Herstellung derselben gemessen wurden und Kohlensäure der Laboratoriumsluft von der hier schon stark merklichen freien Lauge gebunden wurde.

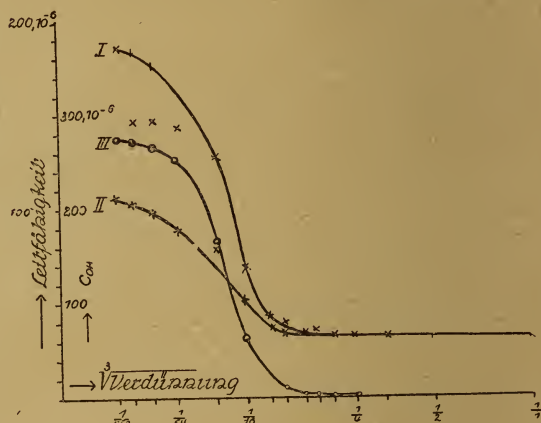


Fig. 2

- I. Spezifische Leitfähigkeit des Sols.
- II. „ „ „ Kolloidanteils.
- III. Hydroxylionenkonzentration im Sol.

Gleichzeitig wurde bei dieser Serie auch die Hydroxyl-Ionenkonzentration der einzelnen Verdünnungen bestimmt. Sie nahm mit fortschreitendem Laugenzusatz langsam zu, wies bei der Verdünnung $\frac{1}{7}$ entsprechend $\text{SnO}_2 : \text{KOH} \dots 22,2$ eine Art Knickpunkt auf, von dem aus sie dann rasch anstieg.

Man kann mit diesen Resultaten eine Ueberschlagsrechnung ausführen, die einen näheren Einblick in den Peptisationsvorgang gewährt. Für diesen Zweck wurden vorerst nicht die Werte für die Konzentration selbst, sondern die Werte π der E. M. K. zu einer Kurve angeordnet. Mit den in dieser Kurve für interpolierten Werten

²²⁾ J. Duclaux, Journ. f. Chemie u. Physik 7, 420 (1909).

²³⁾ G. Varga, loc. cit.

wurden dann die wahrscheinlichsten für C_{OH} gewonnen und aus diesen die Leitfähigkeit der freien Kalilauge nach der Formel $\kappa = \eta \cdot \alpha (u + v)$ berechnet. Dazu mußten einige Annahmen gemacht werden: Erstens, daß den freien Hydroxylionen die gleiche Zahl Kaliumionen zuzuordnen sei. Diese Annahme erscheint aber nicht gewaltsam, da nach den Vorstellungen von dem Peptisationsvorgange²³⁾ der Zinnsäure mit Lauge keine anderen als Kaliumionen für die Herstellung der Elektroneutralität in Betracht kommen. Zweitens, daß der Dissoziationsgrad der freien Lauge $\alpha = 1$ gesetzt werden könne. Dies wird aber selbst in unserer höchsten Hydroxyl-Ionenkonzentration wohl erlaubt sein,

da dieselbe nicht mehr als $2,76 \cdot 10^{-4}$ beträgt. (Bei dieser Größenordnung kann man ohne weiteres für die Rechnung vollständige Dissoziation annehmen) Ferner ist $1000\eta = C_{OH}$. Die Summe der Ionenleitfähigkeiten $(u + v)$ wurde mit 293 in Rechnung gezogen. Der richtigere Wert wäre 293,4. Die Zehntel konnten aber vernachlässigt werden, da sie für die Größenordnung ohne Belang sind. Die so erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit der freien Lauge finden sich in Tabelle V. In derselben Tabelle finden sich auch die Werte für die auf die Kolloidteilchen entfallende Leitfähigkeit, welche durch Subtraktion der Leitfähigkeit der Lauge von der Gesamtleitfähigkeit gewonnen wurden.

Tabelle V.

Material: A. Stammlösung: wie bei Tabelle IV.

| Verdünnung | π Volt (gemessen) | π (interpoliert) | C_{OH} | $\kappa_{(KOH)} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | $(Sol.) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ (gemessen) | $\kappa_{(Sol.)} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ (interpoliert) | $\kappa_{(Kolloid)} \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | Zinnsäure-äquivalent der Leitfähigkeit*) |
|------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|--|---|--|--|--|
| $1/2$ | 0,6614 | | $C_H = 3,13 \cdot 10^{-7}$ | | 68,53 | 30,50 | | |
| $1/8$ | 0,7263 | | $3,60 \cdot 10^{-7}$ | | 30,76 | | | |
| $1/4$ | 0,7095 | | $1,85 \cdot 10^{-7}$ | 0,05 | 31,51 | | 31,46 | 49 |
| $1/5$ | 0,7554 | 0,7450 | $1,37 \cdot 10^{-6}$ | 0,40 | 32,16 | | 31,76 | 62 |
| $1/6$ | 0,7549 | 0,7720 | $2,20 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 | 35,46 | 34,00 | 33,36 | 77 |
| $1/7$ | 0,7903 | | $4,55 \cdot 10^{-6}$ | 1,33 | 33,49 | 35,00 | 33,67 | 91 |
| $1/9$ | 0,8002 | 0,8100 | $9,93 \cdot 10^{-6}$ | 2,71 | 39,16 | 36,50 | 33,79 | 121 |
| $1/11$ | 0,8252 | 0,8300 | $2,19 \cdot 10^{-5}$ | 6,41 | 42,98 | | 36,57 | 159 |
| $1/16$ | 0,8596 | 0,8570 | $6,40 \cdot 10^{-5}$ | 18,75 | 69,69 | | 50,94 | 318 |
| $1/31$ | 0,8807 | | $1,64 \cdot 10^{-4}$ | 48,05 | 126,92 | | 78,87 | 986 |
| $1/64$ | 0,8918 | | $2,54 \cdot 10^{-4}$ | 74,42 | 144,36 | 164,00 | 89,58 | 2239 |
| $1/128$ | 0,8786 | 0,8930 | $2,66 \cdot 10^{-4}$ | 77,94 | 147,81 | 176,00 | 98,06 | 4903 |
| $1/256$ | 0,8790 | 0,8935 | $2,72 \cdot 10^{-4}$ | 79,69 | 146,64 | 183,00 | 103,31 | 10331 |
| $1/512$ | 0,8939 | | $2,76 \cdot 10^{-4}$ | 80,87 | 186,29 | | 105,42 | |

*) In willkürlichen Einheiten.

Bis zur Verdünnung etwa $\frac{1}{11}$ der Ausgangskonzentration ($SnO_2 : KOH = 14,2$) decken sich Gesamtleitfähigkeit und Leitfähigkeit der „Mizelle“ (Kurve I und II, Fig. II). Ihr Anstieg ist in diesem Bereiche äußerst gering. Dann findet sich plötzlich ein Punkt, von dem an sich auch der Einfluß der freien Kalilauge auf die Gesamtleitfähigkeit geltend macht und gleichzeitig steigen beide Kurven rascher an; die Kurve der Gesamtleitfähigkeit ungleich steiler als die des Kolloidanteils.

²⁴⁾ R. Zsigmondy hat gemeinsam mit E. Heinz u. R. Franz gezeigt, daß die Alkaliwirkung auf Bildung von Stannat beruht. Literatur siehe bei R. Zsigmondy, Zur Kenntnis der Kolloide (Jena 1905), Lehrbuch der Kolloidchemie, II. Aufl., Kap. 33 a, b, c, Kap. 73. E. Heinz, Inauguraldiss. (Göttingen 1914). R. Franz, Inauguraldiss. (Göttingen 1913).

Um zu erfahren, welcher Anteil der Kolloidleitfähigkeit auf die Masseneinheit der Zinnsäure entfällt, wurde eine fiktive Äquivalentleitfähigkeit der Zinnsäure ermittelt, indem die spezifische Leitfähigkeit des Kolloidanteils durch die Normalität der vorhandenen Zinnsäure dividiert wurde²⁵⁾. Dieser Wertsoll als Zinnsäureäquivalent der Leitfähigkeit bezeichnet werden. (Tabelle V, Fig. III). Er steigt rascher an, als der Wertigkeitszunahme entspricht.

In Tabelle VI, Fig. 5 wird über einen ebenso wie in Tabelle IV angelegten Versuch, jedoch mit 0,01n Kalilauge berichtet. (Vorläufig kommen hier nur die Werte vom 8. 8. 1920 in Betracht).

²⁵⁾ $\frac{1}{256}$ wird gleich 1 genommen, die anderen Verdünnungen als ein Vielfaches; es sind also nur relative Werte.

Tabelle VI.

Material: A. Stammlösung: In 10, ccm 0,2491 g SnO_2 , 0,33 n SnO_2 , 0,01 n KOH .

| Verdünnung | $\text{SnO}_2 : \text{KOH}$ | Zeit | $\kappa_{(\text{Sol})} \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ | C_{OH} | $\kappa_{(\text{KOH})} \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ | $\kappa_{(\text{Kolloid})} \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ | Zinnsäure-äquivalent der Leitfähigkeit*) |
|----------------|-----------------------------|--------|---|------------------------|---|---|--|
| Stammlösung | 16,5 : 1 | 8. 8. | 1,87 | $3,66 \cdot 10^{-6}$ | 0,01 | 1,86 | 2,9 |
| $\frac{1}{2}$ | 8,2 : 1 | 8. 8. | 3,98 | $3,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,88 | 3,10 | 9,7 |
| | | 6. 10. | 7,74 | | | | |
| $\frac{1}{4}$ | 4,13 : 1 | 8. 8. | 11,44 | $2,54 \cdot 10^{-3}$ | 7,44 | 4,00 | 25 |
| | | 6. 10. | 13,61 | | | | |
| $\frac{1}{8}$ | 2,06 : 1 | 8. 8. | 17,28 | $5,08 \cdot 10^{-3}$ | 14,88 | 2,40 | 30 |
| | | 6. 10. | 14,36 | | | | |
| $\frac{1}{16}$ | 1,03 : 1 | 8. 8. | 19,94 | $6,17 \cdot 10^{-3}$ | 18,08 | 1,86 | 46,5 |
| | | 6. 10. | 14,63 | | | | |
| $\frac{1}{32}$ | 0,51 : 1 | 8. 8. | 21,70 | $6,42 \cdot 10^{-3}$ | 18,81 | 2,89 | 144 |
| $\frac{1}{64}$ | 0,25 : 1 | 8. 8. | 22,38 | $7,12 \cdot 10^{-3}$ | 20,86 | 1,52 | 152 |
| | | 6. 10. | 18,02 | | | | |

*) In willkürlichen Einheiten.

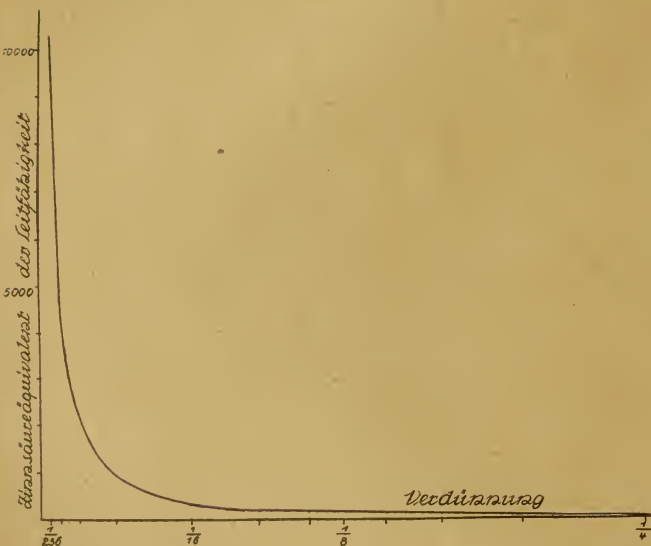


Fig. 3

Da die Konzentration der Hydroxylionen bei der Verdünnung $\frac{1}{64}$ bereits $7,13 \cdot 10^{-3}$ beträgt, wird der Fehler bei der Berechnung der freien Kalilauge mit $\alpha = 1$ schon merklich. Die Kurve für die spezifische Leitfähigkeit des Sols $[\kappa_{(\text{Sol})}]$ ist von diesem Fehler natürlich unabhängig. Sie nimmt einen S-förmigen Verlauf mit einem Wendepunkt annähernd bei der Verdünnung $\frac{1}{4}$. Die Kurve für den Anteil des Kolloids an der Gesamtleitfähigkeit zeigt bei diesem Versuche einen andern Verlauf als bei dem in

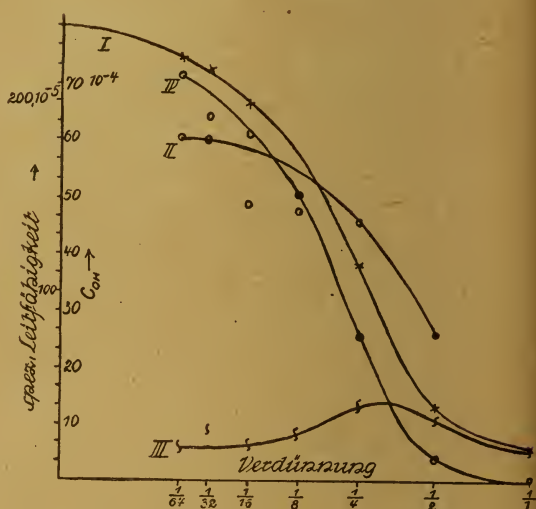


Fig. 4

- I. Spezif. Leitfähigkeit des Sols am 8. 8. 1920.
- II. " " " " " 6. 10. 1920.
- III. " " " " " Kolloidanteils am 8. 8. 1920.
- IV. Hydroxyl-Ionenkonzentration im Sol am 8. 8. 1920.

Tabelle IV und V mitgeteilt, da sie in den höheren Verdünnungen wieder absteigt.

Das Zinnsäureäquivalent der Leitfähigkeit (bei vorliegendem Versuche $\frac{1}{64}$ als Einheit genommen) zeigt bis zur Verdünnung $\frac{1}{4}$ (entsprechend dem Maximum in der spezifischen Leitfähigkeit des Kolloidanteils) einen stärkeren Anstieg als der Wertigkeitszunahme entsprechen würde, von dieser Verdünnung an eine auffallend schwächeren.

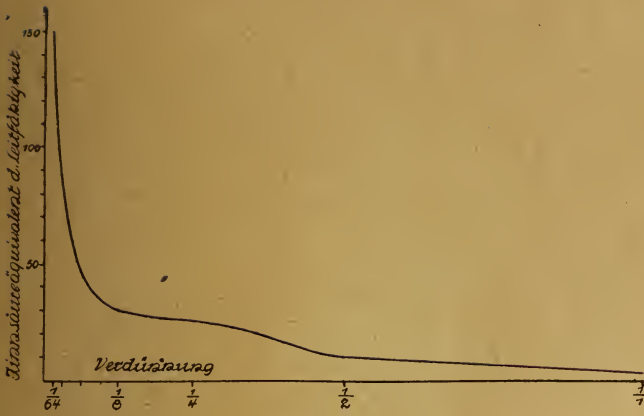


Fig. 5

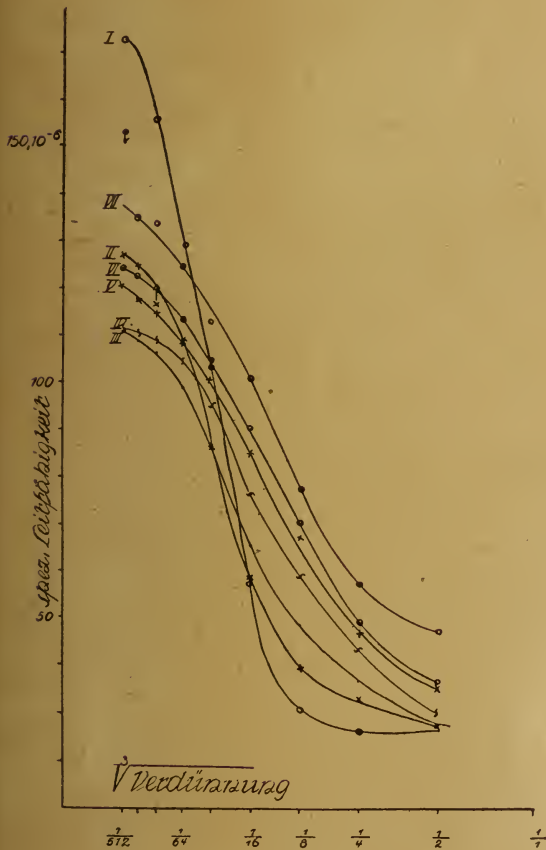


Fig. 6

| | |
|------|---|
| I. | Kurve, 12. 6. 1920, 10 h 20 am bis 12 h 15 gemessen |
| II. | " 12. 6. " 2,, 18 " 3,, 20 " |
| III. | " 12. 6. " 7,, 45 pm " 9,, " " |
| IV. | " 13. 6. " 11,, 10 " 12,, 45 " |
| V. | " 15. 6. " 4,, 10 " 5,, 15 " |
| VI. | " 17. 6. " 4,, 20 " 5,, 30 " |
| VII. | " 22. 6. " 3,, 20 " 5,, 10 " |

Das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit des Kolloidanteils macht sich in der Kurve des Zinnsäureäquivalents der Leitfähigkeit als Unregelmäßigkeit geltend. (Siehe Fig. 5).

Schon bei dem in Tabelle IV mitgeteilten Versuche, dem ersten derartigen von mir angestellten, machte ich die Beobachtung, daß in Lösungen, die einige Zeit verschlossen gestanden hatten, der Wert für die Leitfähigkeit sich nicht mehr reproduzieren ließ. Er war meistens gestiegen. In den höheren Verdünnungen wurden solche zeitliche Messungen noch nicht durchgeführt. (Die einzigen Werte, siehe

Tabelle IV). Aber auch die Konzentration der H^+ - bzw. OH' -Ionenkonzentration hatte sich geändert. In allen Fällen näherte sie sich der Elektroneutralität. Bemerkenswert ist, daß nicht nur die OH -Ionenkonzentration sank, sondern in einer Verdünnung ($\text{SnO}_2 : \text{KOH} = 156$), die noch einen Ueberschuß an H -Ionen aufwies, auch deren Konzentration. Allerdings ist man bei einer solchen Messung schon knapp an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode.

Um die Aenderungen des spezifischen Leitvermögens, die mit der Zeit auftreten, zu studieren, wurden gleichzeitig Serien von Verdünnungen sowohl 0,01n als auch 0,001n Kalilauge hergestellt und so rasch als möglich



Fig. 7

| | |
|------|---------------------------------|
| I. | Kurve, Verdünnung $\frac{1}{2}$ |
| II. | " " $\frac{1}{4}$ |
| III. | " " $\frac{1}{8}$ |
| IV. | " " $\frac{1}{16}$ |
| V. | " " $\frac{1}{32}$ |

| | |
|-------|----------------------------------|
| VI. | Kurve, Verdünnung $\frac{1}{64}$ |
| VII. | " " $\frac{1}{128}$ |
| VIII. | " " $\frac{1}{256}$ |
| IX. | " " $\frac{1}{512}$ |

Tabelle VII.

Material: A. Stammlösung: In 10 ccm 0,2217 g SnO_2 , 0,29 n SnO_2 , 0,001n KOH.

| Verdünnung | $\text{SnO}_2:\text{KOH}$ | Zeit | $\kappa \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | Verdünnung | $\text{SnO}_2:\text{KOH}$ | Zeit | $\kappa \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ |
|----------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 73,6:1 | 12. 6., 10 ^h 20 | 28,41 | $\frac{1}{64}$ | 2,3:1 | 12. 6., 11 ^h 40 | 128,74 |
| | | 2 „ 18 | 28,65 | | | 3 „ | 107,07 |
| | | 7 „ 45 | 28,04 | | | 4 „ 35 | 99,03 |
| | | 13. 6., 11 „ 10 | 30,16 | | | 13. 6., 12 „ 5 | 104,12 |
| | | 15. 1., 4 „ 10 | 35,88 | | | 15. 6., 4 „ 50 | 108,53 |
| | | 17. 6., 4 „ 20 | 36,36 | | | 17. 6., 5 „ 5 | 113,78 |
| | | 22. 6., 3 „ 20 | 47,84 | | | 22. 6., 4 „ 35 | 124,75 |
| $\frac{1}{4}$ | 36,8:1 | 12. 6., 10 „ 40 | 28,16 | $\frac{1}{128}$ | 1,1:1 | 12. 6., 11 „ 45 | 156,01 |
| | | 2 „ 20 | 33,77 | | | 3 „ 5 | 116,52 |
| | | 7 „ 50 | 36,96 | | | 8 „ 45 | 106,08 |
| | | 13. 6., 11 „ 15 | 43,97 | | | 13. 6., 12 „ 15 | 109,07 |
| | | 15. 6., 4 „ 15 | 46,70 | | | 15. 6., 5 „ | 114,32 |
| | | 17. 6., 4 „ 30 | 49,00 | | | 17. 6., 5 „ 15 | 116,24 |
| | | 22. 6., 3 „ 30 | 57,28 | | | 22. 6., 4 „ 55 | 133,82 |
| $\frac{1}{8}$ | 18,4:1 | 12. 6., 10 „ 55 | 30,32 | $\frac{1}{256}$ | 0,75:1 | 12. 6., 12 „ 5 | 169,94 |
| | | 2 „ 35 | 39,29 | | | 3 „ 15 | 124,77 |
| | | 8 „ 5 | 48,42 | | | 8 „ 55 | 108,53 |
| | | 13. 6., 11 „ 30 | 59,39 | | | 13. 6., 12 „ 35 | 110,10 |
| | | 15. 6., 4 „ 25 | 67,13 | | | 15. 6., 5 „ 5 | 117,60 |
| | | 17. 6., 4 „ 35 | 70,12 | | | 17. 6., 5 „ 20 | 122,15 |
| | | 22. 6., 3 „ 40 | 77,61 | | | 22. 6., 5 „ | 134,50 |
| $\frac{1}{16}$ | 9,2:1 | 12. 6., 11 „ 10 | 57,52 | $\frac{1}{512}$ | 0,28:1 | 12. 6., 12 „ 15 | 172,72 |
| | | 2 „ 45 | 58,21 | | | 3 „ 20 | 126,61 |
| | | 8 „ 15 | 64,97 | | | 9 „ | 110,59 |
| | | 13. 6., 11 „ 40 | 76,34 | | | 13. 6., 12 „ 45 | 111,13 |
| | | 15. 6., 4 „ 35 | 85,34 | | | 15. 6., 5 „ 15 | 120,54 |
| | | 17. 6., 4 „ 45 | 90,60 | | | 17. 6., 5 „ 30 | 142,49 |
| | | 22. 6., 3 „ 50 | 101,28 | | | 22. 6., 5 „ 10 | 153,47 |
| $\frac{1}{32}$ | 4,6:1 | 12. 6., 11 „ 25 | 104,12 | | | | |
| | | 2 „ 50 | 87,57 | | | | |
| | | 8 „ 25 | 87,12 | | | | |
| | | 13. 6., 11 „ 50 | 95,12 | | | | |
| | | 15. 6., 4 „ 45 | 184,00 | | | | |
| | | 17. 6., 4 „ 55 | 103,63 | | | | |
| | | 22. 6., 4 „ 20 | 112,70 | | | | |

Tabelle VIII.

Material: B. Stammlösung: In 10 ccm 0,092 g SnO_2 , 0,12 n SnO_2 , 0,001n KOH.

| Verdünnung | $\text{SnO}_2:\text{KOH}$ | I. Messung | $\kappa \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | II. Messung | $\kappa \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | III. Messung | $\kappa \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ |
|-----------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| $\frac{1}{1}$ | 61,0 | 21. 1. 21, 11—1 ^h | 27,20 | 21. 1. 21, 4—6 ^h | 27,98 | 23. 1. 21, 10—12 ^h | 27,36 |
| $\frac{1}{2}$ | 30,5 | „ | 45,30 | „ | 52,48 | „ | 76,53 |
| $\frac{1}{4}$ | 15,0 | „ | 48,84 | „ | 68,47 | „ | 76,78 |
| $\frac{1}{8}$ | 7,6 | „ | 74,82 | „ | 83,91 | „ | 91,79 |
| $\frac{1}{16}$ | 3,8 | „ | 110,33 | „ | 104,31 | „ | 109,26 |
| $\frac{1}{32}$ | 1,9 | „ | 142,64 | „ | 129,59 | „ | 136,69 |
| $\frac{1}{64}$ | 0,9 | „ | 165,13 | „ | 153,06 | „ | 160,54 |
| $\frac{1}{128}$ | 0,4 | „ | 169,50 | „ | 156,80 | „ | 159,23 |
| $\frac{1}{256}$ | 0,2 | „ | 168,92 | „ | 156,17 | „ | 150,16 |
| $\frac{1}{512}$ | 0,1 | „ | 192,06 | „ | 177,17 | „ | 177,66 |

Tabelle IX.

Material: A. Stammlösung: In 10 ccm
0,2491g SnO_2 , 0,33n SnO_2 , 0,01n KOH .

| Verdünn. | $\text{SnO}_2 : \text{KOH}$ | Zeit | $\kappa \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ |
|----------------|-----------------------------|---------------------|--|
| $\frac{1}{1}$ | 16,5 ₁ : 1 | 24. 6. 1920, 6 h 20 | 1,126 |
| | | 25. 6. " 11 „ 15 | 1,11 |
| | | 27. 6. " 5 „ | 1,17 |
| | | 1. 7. " 12 „ | 1,34 |
| | | 9. 7. " 3 „ 30 | 1,35 |
| $\frac{1}{2}$ | 8,2 ₆ : 1 | 24. 6. " 6 „ 30 | 3,51 |
| | | 25. 6. " 11 „ 25 | 3,96 |
| | | 27. 6. " 5 „ 10 | 4,96 |
| | | 1. 7. " 12 „ 30 | 5,52 |
| | | 9. 7. " 3 „ 35 | 5,82 |
| $\frac{1}{7}$ | 4,1 ₃ : 1 | 24. 6. " 6 „ 40 | 9,34 |
| | | 25. 6. " 11 „ 30 | 7,15 |
| | | 27. 6. " 5 „ 20 | 7,44 |
| | | 1. 7. " 12 „ 35 | 7,60 |
| | | 9. 7. " 3 „ 35 | 7,82 |
| $\frac{1}{8}$ | 2,0 ₆ : 1 | 24. 6. " 6 „ 55 | 12,73 |
| | | 25. 6. " 11 „ 35 | 8,87 |
| | | 27. 6. " 5 „ 40 | 8,87 |
| | | 1. 7. " 12 „ 45 | 8,63 |
| | | 9. 7. " 3 „ 50 | 9,33 |
| $\frac{1}{16}$ | 1,0 ₃ : 1 | 24. 6. " 7 „ | 15,79 |
| | | 25. 6. " 11 „ 45 | 10,00 |
| | | 27. 6. " 6 „ 5 | 9,38 |
| | | 1. 7. " 12 „ 50 | 9,38 |
| | | 9. 7. " 3 „ 55 | 10,00 |
| $\frac{1}{32}$ | 0,5 ₁ : 1 | 24. 6. " 7 „ 5 | 17,30 |
| | | 25. 6. " 11 „ 50 | 10,65 |
| | | 27. 6. " 6 „ 15 | 9,67 |
| | | 1. 7. " 3 „ 50 | 9,81 |
| | | 9. 7. " 4 „ 40 | 10,25 |
| $\frac{1}{64}$ | 0,2 ₅ : 1 | 24. 6. " 7 „ 15 | 17,52 |
| | | 25. 6. " 11 „ 55 | 10,70 |
| | | 27. 6. " 6 „ 30 | 9,86 |
| | | 1. 7. " 4 „ | 10,00 |
| | | 9. 7. " 4 „ 30 | 10,06 |

mit genauer Zeitangabe gemessen. Diese Messungen wurden dann in bestimmten Zeitabschnitten wiederholt. Einige dieser Versuche finden sich in Tabelle VII, Fig. 6, 7, Tabelle VIII, Fig. 6 und Tabelle IX, Fig. 9.

Trotz der größten experimentellen Sorgfalt konnten die Werte sogar bei sofortiger Messung nach der Verdünnung nur innerhalb gewisser Grenzen reproduziert werden. Die Lauge wurde jederzeit mit größter Sorgfalt kontrolliert. Der Gang der beobachteten zeitlichen Veränderungen ist aber in allen Versuchen (darunter zahlreiche nicht mitgeteilte) qualitativ eindeutig und ohne Widerspruch. Es zeigt sich, daß in den zinnreichen Lösungen sofort nach ihrer Herstellung ein langsamer Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit Platz greift. Anders bei weiterer Ver-



Fig. 8

- I. Kurve, Messung am 21. 1. 1921, 11 bis 1 h a. m.
II. " " " 21. 1. " 4 „ 6 „ p. m.
III. " " " 23. 1. " 10 „ 12 „ a. m.

dünnung mit Lauge. Da zeigt sich zuerst ein deutlicher Abfall, der aber dann gleichfalls in einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit übergeht. Aus dem Vergleiche der Fig. 7 und 10 geht hervor, daß das Minimum dieses Abfalls der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung sich im Sinne einer Verspätung verschiebt. Aus der qualitativen Uebereinstimmung der beiden Figuren (der eine Versuch ist mit 0,001n KOH , der andere mit 0,01n KOH durchgeführt) ergibt sich, daß die Art der Leitfähigkeitsänderung abhängt von dem molaren Verhältnis der Zinnsäure zur Lauge und weitgehend unabhängig ist von der jeweiligen Konzentration in der Volumseinheit. (Tabelle VII und IX.) Ein genau definierter Wert für das Verhältnis SnO_2 zu KOH , bei dem der zeitliche Abfall der Leitfähigkeit einsetzt, konnte nicht erzielt werden; es ließ sich nur eine gewisse Größenordnung festlegen. In nachfolgender Tabelle X

ist für eine Reihe von Versuchen der Wert des Verhältnisses $\text{SnO}_2 : \text{KOH}$, der noch einen Anstieg erkennen läßt, dem ersten, bei dem sich ein Abfall zeigt, gegenübergestellt.

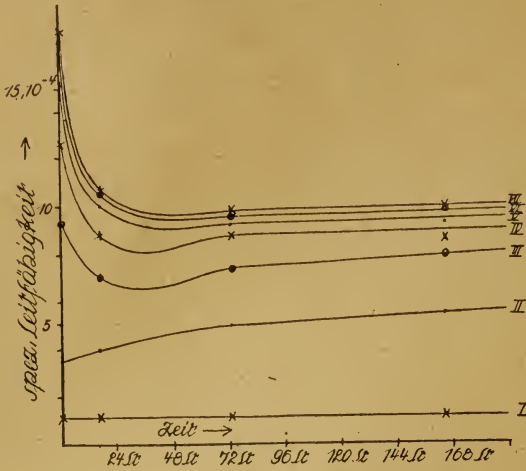


Fig. 9

- I. Kurve, Stammlösung
 II. „ Verdünnung $1/2$
 III. „ „ $1/4$
 IV. „ „ $1/8$
 V. „ „ $1/16$
 VI. „ „ $1/32$
 VII. „ „ $1/64$

Tabelle X.

| Versuch aus Tabelle | Normalität der Lauge | $\text{SnO}_2 : \text{KOH}$ (zeitlicher Anstieg von κ) | $\text{SnO}_2 : \text{KOH}$ (zeitl. Abfall von κ) |
|--------------------------|-------------------------|---|---|
| IV | 0,001 | 9,07 | 5,02? |
| VI | 0,01 | 4,13 | 2,06 |
| VII | 0,001 | 9,2 | 4,6 |
| VIII | 0,001 | 7,6 | 3,8 |
| IX | 0,01 | 8,26 | 4,13 |
| nicht mitget. Versuch | 0,001 | 4,6 | 2,3 |
| nicht mitget. Versuch | 0,001 | 4,6 | 2,3 |
| nicht mitget. Versuch | 0,01 | 8,2 | 4,13 |

Von besonderer Wichtigkeit für den Gang der Leitfähigkeitsverschiebung ist der Einfluß der Kohlensäure, sobald die freie OH' -Ionenkonzentration ungefähr den Wert 10^{-4} überschreitet. Die Kohlensäure kann hier bei ungehinderter Einwirkung eine starke Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge haben. Bei lang andauernden Versuchen treten bei solchen OH' -Ionenkonzentrationen immer wieder Störungen dieser Art auf, die sich dadurch geltend machen, daß

sich die Werte nicht mehr in eine Kurve bringen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß der starke Abfall der Leitfähigkeit in den höheren Verdünnungen bei den in Tabelle VII und IX mitgeteilten Versuchen zum Teil durch Kohlensäureeinwirkung zu erklären ist.

Die Versuche von Tabelle VI und VIII erscheinen aber in diesem Punkte einwandfrei. In dem ersten wurden die Versuchsgefäße unmittelbar nach der Messung mit einem eingefetteten geschliffenen Glasstöpsel verschlossen und paraffiniert. Nach ca. zwei Monaten wurden sie in kohlensäurefreien Gasstrom geöffnet und die spezifische Leitfähigkeit mit den größten Kautelen bestimmt. In dem Versuche von Tabelle VIII arbeitete ich ebenfalls mit größtmöglichen Vorichtsmaßregeln. Es wurde eine sieben Monate alte Stammlösung, die während dieser Zeit unberührt gasdicht verschlossen gestanden war, benutzt. Die Leitfähigkeit war unterdessen von $\kappa = 27,44 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ auf $\kappa = 31,29 \cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ gestiegen; bei $\text{C}_{\text{OH}} = 2,28 \cdot 10^{-7}$. Für den Versuch wurde vom Sediment vorsichtig abgehebert, sodaß das Sol mit Zinnsäure maximal gesättigt war, aber keinen Ueberschuß enthielt. Trotzdem setzten die damit hergestellten Verdünnungen mit 0,001n KOH im Laufe von Tagen in Spuren wieder ab, bis zu $\frac{1}{32}$! Es zeigt sich, daß bei diesen gealterten Solen die Aenderungen im Leitvermögen ungleich träger verliefen.

Um tieferen Einblick in diese zeitlichen Zustandsänderungen der spezifischen Leitfähigkeit zu gewinnen, wurden einzelne Verdünnungen daraufhin näher studiert, indem die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit jeweils durch elektrometrische Bestimmungen der H^+ -Ionenkonzentrationen ergänzt wurden. Selbstverständlich wurde auch bei diesen Versuchen auf vollkommenen Ausschluß der Kohlensäure Gewicht gelegt. Es lassen sich zwar Leitfähigkeitsbestimmungen verhältnismäßig rasch durchführen, vor allem, wenn man die zu untersuchenden Flüssigkeiten im Thermostaten vorwärmt. Kettenmessungen dagegen erfordern, so gut die Methode heute auch ausgearbeitet ist, doch längere Zeit. Im Durchschnitte kann man für eine solche Bestimmung eine Stunde rechnen. Sehr oft braucht man aber länger. Unter diesen Umständen sind Serienmessungen ausgeschlossen. Es wurden deshalb einzelne Verdünnungen herausgegriffen, an denen die Erscheinungen verfolgt wurden. Die Resultate dieser Versuche finden sich in Tabelle XI und Fig. 10—14.

Tabelle XI.

Material: A. Stammlösung: In 10 ccm 0,1892 g SnO_2 , 0,2568 n SnO_2 , 0,001n KOH.

Versuch: a. SnO_2 :KOH 16,05, hergestellt am 16. 6. 1920, 12^h 15.

| Tag | Stunde | $\kappa(\text{Sol}) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | Stunde | P_{OH} | C_{OH} | $\kappa(\text{KOH}) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | $\kappa(\text{Kolloid}) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | Differenzen von κ (pro Tag) |
|--------|--------------------|--|--------------------|-----------------|----------------------|--|--|------------------------------------|
| 16. 6. | 12 ^h 15 | 43,44 | 12 ^h 55 | 4,7776 | $1,67 \cdot 10^{-5}$ | 4,29 | 35,55 | |
| 16. 6. | 5,, | 49,78 | 5,, | 4,9531 | $1,11 \cdot 10^{-5}$ | 3,25 | 46,53 | |
| 17. 6. | 1,, 20 | 69,92 | 1,, 50 | 5,1992 | $6,32 \cdot 10^{-6}$ | 1,85 | 68,07 | |
| 17. 6. | | | 5,, 45 | 5,7019 | $1,99 \cdot 10^{-6}$ | 0,58 | | |
| 18. 6. | 11,, 35 | 73,50 | 11,, 50 | 5,7965 | $1,60 \cdot 10^{-6}$ | 0,47 | 73,03 | |
| 19. 6. | 5,, 15 | 84,13 | 4,, 50 | 5,8102 | $1,55 \cdot 10^{-6}$ | 0,45 | 83,68 | |
| 23. 6. | 8,, 15 p m | 148,00 | 8,, p m | 6,6226 | $2,39 \cdot 10^{-7}$ | 0,07 | | |

Versuch: b. SnO_2 :KOH 8,02, hergestellt am 16. 6. 1920, 11^h.

| | | | | | | | | |
|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|----------------------|-------|--------|--|
| 16. 6. | 11 ^h 15 | 67,96 | 11 ^h 35 | 4,3679 | $4,29 \cdot 10^{-5}$ | 12,56 | 55,40 | |
| 16. 6. | 4,, | 67,37 | 4,, 15 | 4,6485 | $2,25 \cdot 10^{-5}$ | 6,59 | 60,78 | |
| 17. 6. | 12,, 25 | 70,21 | 1,, | 4,7070 | $1,96 \cdot 10^{-5}$ | 5,74 | 64,27 | |
| 18. 6. | 12,, 10 | 83,46 | 12,, 50 | 5,3978 | $3,99 \cdot 10^{-6}$ | 1,17 | 82,29 | |
| 19. 6. | 5,, 35 | 97,26 | 5,, 30 | 5,5607 | $2,76 \cdot 10^{-6}$ | 0,81 | 96,45 | |
| 23. 6. | 7,, 5 | 113,20 | 6,, 20 | 5,8671 | $1,86 \cdot 10^{-6}$ | 0,40 | 112,00 | |

Versuch: c. SnO_2 :KOH 32,1, hergestellt am 18. 6. 1920, 3^h 20.

| | | | | | | | | |
|--------|-------------------|-------|-------------------|--------|----------------------|--------------|-------|-------|
| 18. 6. | 3 ^h 35 | 31,32 | 3 ^h 55 | 5,8826 | $1,32 \cdot 10^{-6}$ | 0,39 | 31,03 | |
| 19. 6. | 12,, 40 | 38,01 | 1,, 10 | 6,1442 | $7,18 \cdot 10^{-7}$ | 0,21 | 37,72 | 6,69 |
| 20. 6. | 3,, 35 | 53,31 | 3,, 25 | 5,9514 | $1,12 \cdot 10^{-6}$ | 0,33 | 53,02 | 15,30 |
| 21. 6. | 11,, 5 | 63,85 | 9,, 55 a m | 6,1682 | $6,79 \cdot 10^{-7}$ | 0,20 | 63,56 | 10,54 |
| 26. 6. | 3,, 35 | 78,69 | 9,, 30 a m | 5,8981 | $1,26 \cdot 10^{-6}$ | 0,37 | 78,40 | |
| | | | | | | Mittel -0,29 | | |

Versuch: d. SnO_2 :KOH 8,02, hergestellt am 18. 6. 1920, 4^h.

| | | | | | | | | |
|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------------------|-------|--------|-------|
| 18. 6. | 4 ^h 15 | 68,79 | 4 ^h 30 | 4,1390 | $7,26 \cdot 10^{-5}$ | 21,27 | 47,52 | |
| 19. 6. | 1,, 45 | 67,13 | 1,, 55 | 4,7619 | $1,99 \cdot 10^{-5}$ | 5,83 | 61,30 | 13,78 |
| 20. 6. | 4,, 5 | 83,65 | 4,, 5 | 5,2837 | $5,20 \cdot 10^{-6}$ | 1,52 | 82,13 | 20,83 |
| 21. 6. | 11,, 45 | 92,61 | 11,, 45 | 5,6140 | $2,43 \cdot 10^{-6}$ | 0,71 | 91,90 | 9,77 |
| 26. 6. | 4,, 55 | 103,19 | 6,, 20 | 5,6570 | $2,20 \cdot 10^{-6}$ | 0,64 | 102,55 | |

Versuch: e. SnO_2 :KOH 2, hergestellt am 18. 6. 1920, 4^h.

| | | | | | | | | |
|--------|-------------------|--------|----------------|--------|----------------------|-------|--------|-------|
| 18. 6. | 5 ^h 20 | 143,91 | 5 ^h | 3,4729 | $3,37 \cdot 10^{-4}$ | 98,74 | 45,17 | |
| 19. 6. | 4,, 5 | 110,04 | 4,, | 4,4230 | $7,78 \cdot 10^{-5}$ | 22,79 | 87,25 | 42,08 |
| 20. 6. | 5,, | 110,04 | 5,, 15 | 5,0426 | $9,07 \cdot 10^{-6}$ | 2,66 | 107,38 | 20,13 |
| 21. 6. | 12,, 40 | 111,13 | 12,, 40 | 5,0237 | $9,47 \cdot 10^{-6}$ | 2,77 | 108,36 | 0,98 |
| 26. 6. | 8,, 20 p m | 130,48 | 8,, 15 | 5,3645 | $4,32 \cdot 10^{-6}$ | 1,66 | 128,82 | |

Versuch a und e zeigen sofort einsetzenden zeitlichen Anstieg, die Versuche b, d und e mit höherem Laugengehalt erst den Abfall und dann den Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, die im Zusammenhang mit den Hydroxylionen-Messungen zu betrachten ist.

Diese hatten interessante Ergebnisse. Zunächst wurden die vorläufigen Resultate von Tabelle IV vollauf bestätigt. Der Erhöhung der Leitfähigkeit entspricht tatsächlich eine Abnahme der Konzentration der Hydroxylionen. Nur in Versuch c konnte dies nicht beobachtet werden,

da bei dieser Verdünnung die spezifische Leitfähigkeit und jedenfalls auch die Aenderungen von C_{OH} so gering sind, daß aus methodischen Gründen kein sicherer Wert gewonnen werden konnte. Alle übrigen Versuche stimmen aber gut überein. Benützt man die für C_{OH} gewonnenen Werte zu einer Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der freien Lauge, wobei dieselben Annahmen wie früher Geltung haben, und subtrahiert diese von der Gesamtleitfähigkeit des Sols, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß der so gewonnene Wert

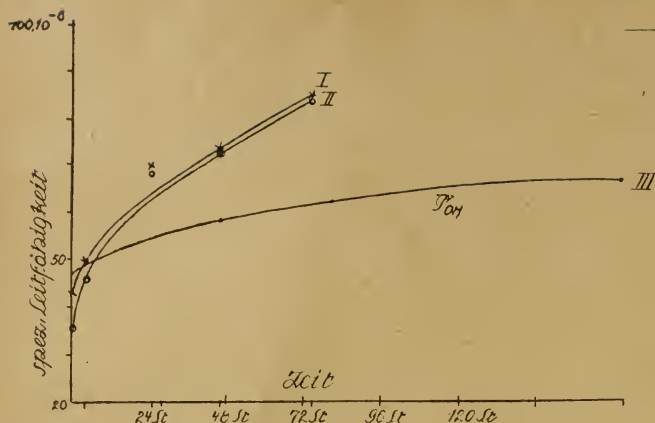


Fig. 10

- I. Kurve, Gesamtleitfähigkeit des Sols
 II. „ Leitfähigkeit des Kolloidanteils
 III. „ P_{OH}

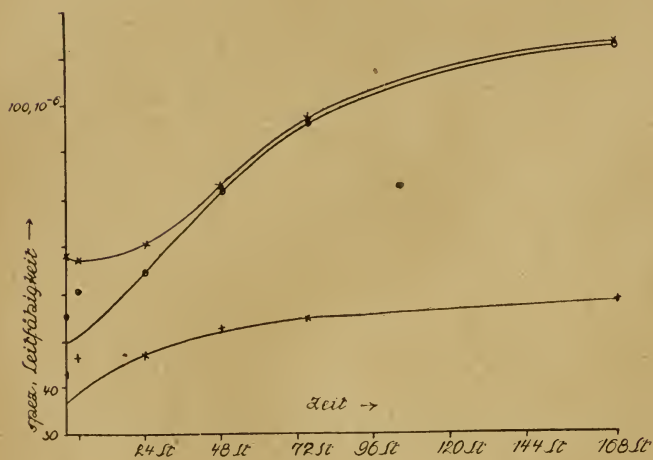


Fig. 11

- I. Kurve: Spezifische Leitfähigkeit des Sols,
 II. „ „ „ „ Kolloidanteils,
 III. „ „ „ „ P_{OH}

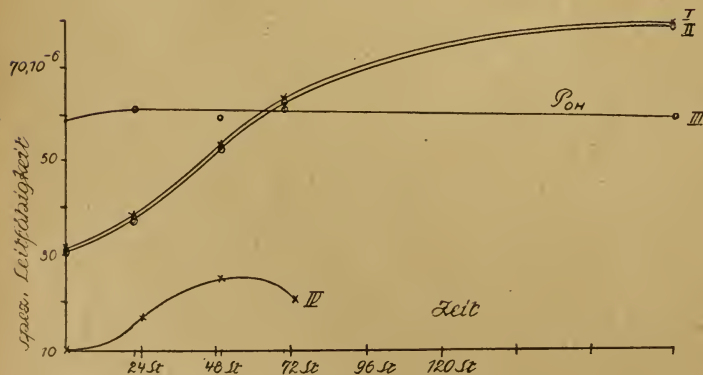


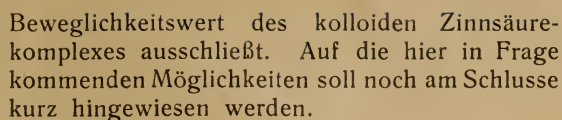
Fig. 12

- I. Kurve: Spezifische Leitfähigkeit des Sols,
 II. „ „ „ „ Kolloidanteils,
 III. „ „ „ „ P_{OH} ,
 IV. „ „ „ „ Differenz von z (pro Tag).

für die spezifische Leitfähigkeit des Kolloidanteils auch in den höheren Verdünnungen mit deutlichem zeitlichen Abfall der Gesamtleitfähigkeit von diesem Abfall nichts erkennen läßt, sondern sofort nach Herstellung der Verdünnung einen stetigen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit zeigt. Das Absinken der Gesamtleitfähigkeit ist also lediglich darauf zurückzuführen, daß die Lauge mit der kolloiden Zinnsäure nicht momentan reagiert, sondern erst in einem erheblichen Zeitraume, der die Erscheinung bequem beobachten läßt.

Da also der Prozeß der Zunahme der Leitfähigkeit nicht durch den Gehalt an freien Hydroxylionen bedingt ist, sondern sogar antiparallel demselben verläuft, so darf er als ein autonomer, im kolloiden System gelegener Vorgang angesehen werden. Deutlich ist die Erscheinung aus den beigegebenen Figuren zu ersehen. In Fig. 12 deckt sich die Kurve der Leitfähigkeit des Sols mit der des Kolloids vollständig. Fig. 10 zeigt den geringen Einfluß der freien Lauge in der Art, daß die Leitfähigkeitszunahme des Kolloids allein etwas abgeschwächt ist. Schön zum Ausdruck kommen die Verhältnisse in Fig. 11, 13 und 14; überall tritt die Selbständigkeit des Leitfähigkeitsanstieges des kolloiden Anteils stark hervor. In Fig. 12 bis 14 habe ich auch für annähernd gleiche Zeiten (24 Stunden) die jedesmalige Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit des Kolloids (mit teilweiser Benützung interpolierter Werte) eingetragen, um eine anschauliche Darstellung derselben zu geben. Die Geschwindigkeitszunahme scheint nach 1 bis 2 Tagen durch ein Maximum zu gehen, um sich dann wieder allmählich zu vermindern. (vergl. z. B. Fig. 12, 13, 14). Wann dieser Prozeß zu Ende kommt, habe ich nicht feststellen können.

Es wurde ferner versucht, auf folgendem Wege zu einem Werte für die Beweglichkeit des kolloiden Ions zu gelangen. Eine 0,001n Kalilauge wurde mit Zinnsäure-Gel gesättigt und damit Verdünnungsserien mit Wasser hergestellt, um nach λ_{∞} zu extrapolieren. Nach wenigen Verdünnungen ist man aber bereits bei so niedrigen Leitfähigkeiten angelangt, daß der Wasserfehler stark ins Gewicht fällt und die erhaltenen Werte allzu sehr schwanken. Deshalb wurden dieselben Versuche mit 0,01n KOH durchgeführt; aber selbst bei dieser Normalität ist einem stärkeren Fortschreiten in den Verdünnungen durch die niedere Leitfähigkeit bald ein Ziel gesteckt. Ein typischer derartiger Versuch (Tabelle XII, Fig. 15) bei



Kurve: Spezifische Leitfähigkeit des Sols,
 " " " Kolloidanteils,
 " P_{OH}
 " Differenz von α (pro Tag).



Material: B. Stammlösung: In 10 ccm
0,1563 g Sn O₂, 0,2074 n Sn O₂, 0,01 n KOH
Sn O₂: KOH = 10,37 C_{OH} = 2,23 · 10⁻⁷.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Kolloide Zinnsäure zeigt nach Peptisation mit Lauge eine zeitliche Aenderung in der spezifischen Leitfähigkeit. Stellt man eine Reihe von Verdünnungen bei gleicher Normalität der Lauge aber verschiedenem Gehalt an Zinnsäure her, so findet sich in den an Zinnsäure reicheren Lösungen ein sofort einsetzender Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, während die an Zinnsäure ärmeren Lösungen erst einen Abfall und dann den Anstieg aufweisen. Dieser Anstieg scheint mit abnehmender Intensität durch Monate hindurch anzudauern.

2. Antibat dem Anstiege der Leitfähigkeit nimmt der Gehalt an Hydroxylionen mit der Zeit ab. Dieser Vorgang verläuft in ungefähr acht Tagen.

3. Die spezifische Leitfähigkeit des kolloiden Anteils (nach Abzug der auf die freie Lauge

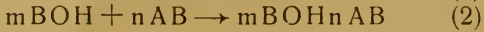
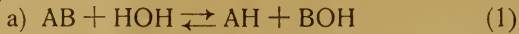


Kurve: Spezifische Leitfähigkeit des Sols,
 " " " Kolloidanteils,
 " P_{OH}
 " Differenz von α (pro Tag).

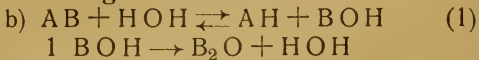
einem Verhältnis $\text{SnO}_2 : \text{KOH} = 10,37$ wies einen Gang auf, der andere Verhältnisse als bei einem gewöhnlichen Salze zeigt. Beim Zinnsäuresol tritt offenbar mit steigender Verdünnung ein neuer Umstand auf, dem ein plötzliches Anschwellen der „Äquivalentleitfähigkeit“ zugeschrieben werden muß, sodaß die Kurve in höheren Verdünnungen jäh ansteigt und eine Extrapolation auf dem mittleren

entfallenden Leitfähigkeit) zeigt in allen Laugenverdünnungen einen Anstieg, der das 2- bis 3fache des Ausgangswertes erreichen kann.

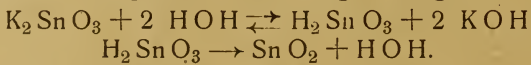
Für diese Aenderungen der spezifischen Leitfähigkeit ist die sogenannte zeitliche Hydrolyse als Ursache wohl auszuschließen, denn der Mechanismus dieser Hydrolyse kann nach den neuesten Untersuchungen am hiesigen Institute durch folgende zwei Reaktionstypen (a, b) wiedergegeben werden.



Durch den überwiegenden Aufbrauch der Hydroxyde zur Komplexbildung (2) schreitet hier der Prozeß (1) im Sinne eines Freimachens steigender Mengen AH fort.



In diesem Falle wird durch fortschreitende Bildung des viel schwerer säurelöslichen Anhydrids aus dem Hydroxyd die Reaktion der Gleichung (1) von links nach rechts durch Nacherzeugung des letzteren gefördert, dadurch tritt eine entsprechende AH-Vermehrung ein. Diese zweite Möglichkeit, mutatis mutandis auf mit Alkali peptisierte Zinnsäure übertragen, führt zu folgenden Reaktionsgleichungen.



Der Verlauf dieser Reaktion würde eine Vermehrung des KOH-Gehaltes fordern, dem aber die experimentelle Erfahrung widerspricht. In Fällen dieser Art tritt die Wichtigkeit gleichzeitiger Ionenmessungen neben der Bestimmung der Leitfähigkeit deutlich hervor.

Schaltet man in den Betrachtungen zunächst die Neubildung von Ionen als Unterlage für den Leitfähigkeitsanstieg des reinen Sols aus,

so läßt sich unter der Annahme, daß der zeitliche Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit in einer Zunahme der Beweglichkeit des kolloiden Ions zu suchen sei, mit den in Tabelle XI mitgeteilten Versuchen eine Ueberschlagsrechnung zur Ermittlung dieser relativen Beweglichkeiten durchführen. Leider ist eine Bestimmung des zu dieser Berechnung notwendigen Dissoziationsgrades bei der kolloiden Zinnsäure auf demselben Wege wie bei den kolloiden Metalloxydchloriden²⁶⁾ nicht möglich, da sie in unserem Falle den Cl-Ionen entsprechenden freien K-Ionen sich elektrometrisch nicht mit brauchbarer Genauigkeit messen lassen. C. S. Salmon hat bei Mc Bain²⁷⁾ in jüngster Zeit für seine Seifenanalysen eine Elektrode aus Quecksilber-Alkali amalgam verwendet, die für die Alkaliionen erhaltenen Werte sind aber zu ungenau, um für unsere Zwecke in Betracht zu kommen. Man kann aber doch mit der Formel $\alpha = \eta \cdot \alpha$ ($u + v$) eine Annäherungsrechnung anstellen. $\alpha =$ ist bekannt. Die Konzentration des Zinnsäurestannates η ist gegeben durch die Differenz der ursprünglichen Laugenkonzentration und der gemessenen Hydroxylionenkonzentration. Der Wert $u(\alpha)$ wurde mit 74,4 in Rechnung gebracht. Nehmen wir vorerst eine nahezu konstante Beweglichkeit des kolloiden Ions an, indem wir $(u + v) = 120$ setzen, so kommt man zu einer Schätzung des Dissoziationsgrades α . Setzt man ferner α (auf Grund der Erfahrungen am Eisenoxydsol) während des Ansteigens der Leitfähigkeit konstant, so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Beweglichkeit des kolloiden Ions einen Anstieg auf das 3—5fache des ursprünglich angenommenen Wertes 45,6 zeigt. Es wurden in dieser Art die Versuche a bis e von Tabelle XI gerechnet. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle XIII

Tabelle XIII.

| Ver-such | Zeit | $\% \text{ (Kolloid)}$ $\cdot 10^{-6} \pi^{-1}$ | η | α | Zeit | $\% \text{ (Kolloid)}$ $\cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ | η | v |
|----------|-------------|--|----------------------|----------|-------------|---|----------------------|-----|
| a | 16. 6. 1920 | 35,55 | $984 \cdot 10^{-6}$ | 0,3 | 19. 6. 1920 | 83,68 | $1000 \cdot 10^{-6}$ | 204 |
| b | 16. 6. „ | 45,40 | $957 \cdot 10^{-6}$ | 0,48 | 19. 6. „ | 96,45 | $998 \cdot 10^{-6}$ | 126 |
| c | 18. 6. „ | 31,03 | $1000 \cdot 10^{-6}$ | 0,26 | 26. 6. „ | 78,40 | $1000 \cdot 10^{-6}$ | 227 |
| d | 18. 6. „ | 47,52 | $928 \cdot 10^{-6}$ | 0,43 | 26. 6. „ | 102,55 | $998 \cdot 10^{-6}$ | 163 |
| e | 18. 6. „ | 45,17 | $663 \cdot 10^{-6}$ | 0,56 | 26. 6. „ | 128,82 | $996 \cdot 10^{-6}$ | 155 |

Für diesen Beweglichkeitsanstieg des kolloiden Anteiles wäre die Zunahme des Verhältnisses $\frac{nE}{\rho}$ maßgebend. Darin bedeutet E die Elementarladung, n die Wertigkeit und ρ den

²⁶⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, loc. cit.

²⁷⁾ Mc Bain, Transactions of the Chemical Society 117, 530 (1920). Die ersten, die das Potential von Alkalielektroden gemessen haben, waren: Lewis u. Krauß, [Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1959 (1910), Lewis u. Keyes, ibid. 34, 119 (1912)].

Teilchenradius. Es sind nun drei Fälle möglich:

1. Verkleinerungen von φ bei konstantem n ,
2. Zunahme von n bei konstantem φ ,
3. Die Fälle 1 und 2 miteinander.

ad 1: φ könnte durch Sinken der Hydratation eine Abnahme erfahren. Diese ist aber verhältnismäßig wenig ausgiebig, da φ nur im

Verhältnis der $\sqrt[3]{v}$ abnimmt. Es müßte also für den Anstieg der Beweglichkeit auf das 5fache das Volumen des kolloiden Ions auf $1/125$ sinken. Das Gleiche gilt für Zusammensintern der Primärteilchen, das ja mit einer Abnahme der Hydratation in einem gewissen Zusammenhange steht. Auch ist für dieses Zusammensintern ein sicherer experimenteller Anhaltspunkt nicht leicht zu finden.

ad 2: Bei einer Zunahme von n könnte man an ein Steigen der Ionisation durch fortschreitende Peptisation denken. Dies würde gewisse Analogien zeigen mit dem Beweglichkeitsanstieg bei Eiweißkörpern bei steigendem Säurezusatz, wobei hier durch gleichzeitige Ionenmessungen die Verhältnisse durchsichtiger sind (Sven Oden und Wo. Pauli²⁸⁾). Fortschreitende Aufnahme von Säure in das Eiweiß führt hier zu entsprechend höherwertigen Eiweißionen eines Proteinsalzes. Dort wo mit der Zeit Abnahme der Hydroxylionenkonzentration eintritt, könnte man einen ähnlichen Vorgang annehmen und die entsprechenden K^+ -Ionen dem aus Zinnsäure neugebildeten Stannat zuordnen. Dem würde ein Ansteigen der Wertigkeit des Kolloidions entsprechen. Allein die auf diesem Wege erfolgende Neubildung von Stannat beträgt nur einen Bruchteil des schon ursprünglich vorhandenen. In einem besonders günstigen Falle (Tabelle XI, Versuch e) kann das neugebildete Stannat mit 33 Proz. an-

genommen werden. Dieses würde aber nur ungefähr 27 Proz. des beobachteten Anstieges decken. Gegen die Ausschließlichkeit einer solchen Erklärung spricht aber vor allem die Tatsache, daß laugenarme Verdünnungen, in denen kein Zurückgehen der Hydroxylionenkonzentration merkbar wird, dennoch einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit erkennen lassen.

Schließlich ist noch einer anderen Möglichkeit zu gedenken, die in jüngeren Versuchen²⁹⁾ eine gewisse Unterlage erhält, nämlich die Neuentstehung besonderer, also nicht gerade auf dem Wege einer Ionisation von Alkalistannat gebildeter Ionen. Gewisse kolloide Metalloxyde z. B. des Zirkons und Aluminiums zeigen bei Verdünnung einen Abbau der Komplexe im Sinne eines Zerfalls von Zirkonyl-Zirkonat, Aluminyl-Aluminat u. dgl.

Es muß also auch der Fall von mit der Zeit zerfallenden Autokomplexen z. B. von Stannyl-Stannat erwogen werden. Mit dieser Erörterung könnte der ungewöhnlich rasche Anstieg der scheinbaren Äquivalentleitfähigkeit in Fig. XV in Zusammenhang gebracht werden, in der Weise, daß bei höheren Verdünnungen die Zinnsäurekomplexe unter Ionenbildung zerfallen.

Es gibt also eine nicht geringe Zahl von Möglichkeiten, welche für die hier beschriebenen zeitlichen Aenderungen kolloider Zinnsäure in Frage kommen und deren experimentelle Weiterverfolgung an geeigneten Objekten durchführbar erscheint. Bei der Wichtigkeit einer genauen Erkenntnis dieser Vorgänge für die Lösung verschiedener allgemeiner kolloidchemischer Fragen soll dieser Weg in weiteren Untersuchungen beschritten werden.

²⁸⁾ Sven Oden u. Wo. Pauli, Kolloidchem. d. Eiweißkörper 1, Kap. IX, 106 (1920).

²⁹⁾ Am hiesigen Institute durchgeführte Versuche, die demnächst erscheinen. Siehe den vorläufigen Bericht bei Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 28, 49 (1921).

Ultrafiltrationsstudien an Lezithinsol.

Von H. Bechhold und S. M. Neuschloß. (Eingegangen am 9. März 1921.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung der Neubürgerstiftung in Frankfurt a. M. Direktor: Prof. Dr. H. Bechhold.)

Unsere Kenntnisse über den Lösungszustand wässriger Lezithinemulsionen sind bis jetzt äußerst geringe. Wir wissen, daß das Lezithin — in sogenannt reinem Zustande eine schmierig-teigige Masse —, bei Berührung mit Wasser stark quillt und schließlich, namentlich

bei Schütteln des Gefäßes, in eine Art Lösung übergeht. Eine derartig hergestellte „Lezithinlösung“ weist eine gleichmäßige Opaleszenz auf, welche mit zunehmender Konzentration des Lezithins immer stärker wird. Daß aber diese Opaleszenz keine obligate Eigenschaft von

Lezithinlösungen darstellt, zeigen die wässrigen Lezithinlösungen der Firma E. Merck, welche trotz eines zehnpromzentigen Gehaltes an Lezithin vollkommen klar sind. Es scheint demnach, daß diese Lezithinsole, deren Darstellungsweise von der Firma E. Merck geheim gehalten wird, einen wesentlich höheren Dispersitätsgrad inne haben, als die auf die übliche Weise hergestellten Lösungen. Etwas klarere Lösungen, als durch direktes Auflösen des Lezithins in Wasser, lassen sich auf die von Porges und Neubauer¹⁾ angegebene Weise herstellen, bei welcher das Lezithin zuerst in Aether gelöst, die ätherische Lösung in Wasser gegossen und schließlich der Aether mittelst Luftdurchblasen verjagt wird. Die so entstandenen Sole sind zwar auffallend weniger trüb, als die durch direktes Auflösen hergestellten, jedoch erreichen sie die Klarheit der Merck'schen Lösungen noch lange nicht. Offenbar hängt der Dispersitätsgrad eines Lezithinsols weitgehend von seiner Darstellungsweise ab. Irgend ein absolutes, oder auch nur relatives Maß für die Teilchengröße eines Lezithinsols ergibt sich aber aus diesen Tatsachen nicht. Das Verhalten von Lezithinsolen Elektrolyten gegenüber, wie es aus den Arbeiten von Porges und Neubauer²⁾, Handovsky und Wagner³⁾ und von Neuschloß⁴⁾ hervorgeht, spricht aber in dem Sinne, daß die Lezithinsole ihrem Lösungszustande nach in die Gruppe der hydrophilen Kolloide einzureihen wären.

Die große Verbreitung von Lezithin in der Tier- und Pflanzenwelt und namentlich seine hervorragende Bedeutung für eine große Anzahl biologischer Prozesse ließ es als wünschenswert erscheinen, den Lösungszustand wässriger Lezithinsole, namentlich in bezug auf ihren Dispersitätsgrad einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Um die Teilchengröße einer kolloiden Lösung zu ermitteln, stehen uns zurzeit zwei Methoden zur Verfügung: die Ultramikroskopie und die Ultrafiltration. Bei einem stark hydratisierten System, wie einem Lezithinsol, dürften wir vom Ultramikroskop zwar Aufklärung über die gröberen Teilchen, nicht aber über die feinsten Partikel erwarten, die höchstens eine

diffuse Helligkeit verursachen. Für unsere Zwecke kam also in erster Reihe die Ultrafiltrationsmethode in Betracht.

Wir bedienten uns der Bechhold'schen Ultrafilter, welche aus Filtrierpapier bestehen, das mit einer Lösung von Kollodium in Eisessig imprägniert und dann in Wasser koaguliert ist. Die Durchlässigkeit der Filter hängt von dem Gehalt der verwendeten Eisessiglösung an Kollodium ab; je höher konzentriert letztere ist, um so dichter wird das Ultrafilter. Um die Lösung durch ein derartiges Kollodiumfilter zu pressen, bedarf es eines gewissen Ueberdruckes, doch ist die Zusammensetzung des Filtrates von der Höhe des Druckes — nach den bisher vorliegenden Angaben — unabhängig⁵⁾. Unter anderem wird aber in folgendem gezeigt werden können, daß diese Gesetzmäßigkeit keine allgemeine Gültigkeit besitzt.

Um die Teilchengröße unseres Lezithinsols zu ermitteln, stellten wir fest, wie sich verschieden dichte Kollodiumfilter z. B. einer einpromzentigen Lezithinlösung gegenüber verhalten. Wir bestimmten zu diesem Zwecke die Konzentration der Lösung an Lezithin vor dem Filtrieren und dann nach dem Filtrieren, gesondert in dem Filtrat und in dem Filtrückstand. Unsere erste Aufgabe war demnach eine unseren Zwecken entsprechende Bestimmungsmethode für Lezithin ausfindig zu machen.

Von vornherein waren hier zwei Wege möglich. Es konnte entweder das Lezithin direkt — sedimentrisch oder nephelometrisch — bestimmt werden, oder aber das Lezithin verascht und der vorhandene Phosphor mit Hilfe einer der bestehenden Methoden ermittelt werden. Unsere Versuche, das Lezithin auf sedimentrischem Wege — mittelst Fällung des Lezithins durch Sulfosalizylsäure und Zentrifugieren des Niederschlages in graduieren Rörchen — zu bestimmen, schlugen fehl. Dieses Verfahren erwies sich für die in Frage kommenden geringen Lezithinmengen als viel zu grob. Wir wandten uns daher zu der nephelometrischen Methode. Zu unseren Bestimmungen verwendeten wir das neue, em-

¹⁾ O. Porges u. E. Neubauer, *Biochem. Zeitschr.* **7** (1907).

²⁾ O. Porges u. E. Neubauer, a. a. O.

³⁾ H. Handovsky u. R. Wagner, *Biochem. Zeitschr.* **31** (1912).

⁴⁾ S. M. Neuschloß, *Pflüger's Archiv* **181** (1920); *Koll.-Zeitschr.* **27**, 292 (1920).

⁵⁾ Der Vollständigkeit halber erwähnen wir eine Beobachtung von Burian, *Arch. di Fisiol.* **7**. Er fand bei der Ultrafiltration von Eiweiß-Salzgemischen bei hohem Druck eine etwas geringere Salzkonzentration im Filtrat als bei niederen. Für die oben behandelte Frage kommt jedoch diese Feststellung nicht in Betracht.

pfindliche Nephelometer von Kleinmann⁶⁾. Die Beschreibung und Handhabung dieses von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) angefertigten Instrumentes findet sich bei Kleinmann.

Das Prinzip ist kurz folgendes: Die Strahlen der Lichtquelle — einer zum Apparat symmetrisch aufgestellten elektrischen Glühlampe — treffen einerseits die zu untersuchende trübe Lösung, andererseits eine Lösung desselben Stoffes, jedoch von bekannter Konzentration. Der Apparat ist derart konstruiert, daß lediglich jene Lichtstrahlen ins Gesichtsfeld gelangen, welche durch die in der trüben Flüssigkeit schwebenden Teilchen abgelenkt worden sind. Die Helligkeit des Gesichtsfeldes steht demnach in direktem Verhältnis zu der Teilchenzahl, bzw. bei gleicher Teilchengröße zu der Menge der dispersen Phase. Da die Lösung treffende Licht geht durch eine fensterartige Oeffnung, deren Höhe sich mit Hilfe einer Mikrometerschraube nach Belieben regulieren läßt. Die jeweilige Höhe der Oeffnung kann an einer mit Nonius versehenen Skala mit einer Genauigkeit von 0,1 mm abgelesen werden. Das kreisförmige Gesichtsfeld ist in zwei gleiche Hälften geteilt, von denen die eine ihr Licht von der zu untersuchenden Lösung, die andere von der Standardlösung enthält. Bei der Bestimmung wird so vorgegangen, daß die Spaltöffnung für die Standardlösung auf eine gewisse Breite, z. B. 20 mm eingestellt wird, während die Spaltöffnung für die zu untersuchende Lösung solange geändert wird, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen (wie beim Halbschatten-Polarisator). Ist dies erreicht, so verhalten sich die beiden Lösungen umgekehrt, wie die entsprechenden Höhen des Lichtspaltes, also

$$K_x = \frac{K_s \cdot l_s}{l_x}$$

wobei K_x die Konzentration der zu untersuchenden Lösung, K_s die der Standardlösung, l_x und l_s die Lichtspalte für die beiden Lösungen bei gleicher Helligkeit des Gesichtsfeldes bedeutet. Da die Bestimmungsfehler um so größer ausfallen, je größer der Unterschied zwischen den Höhen der beiden Lichtspalten ist, muß die Standardlösung so gewählt werden, daß sie in ihrer Konzentration sich nach Möglichkeit der zu untersuchenden Lösung nähert.

Um diese Angaben Kleinmann's auf ihre Richtigkeit und die Methode auf ihre Brauchbarkeit für die Bestimmung von Lezithin zu prüfen, wurden folgende Versuche mit Lezithinlösungen von bekannter Konzentration ausgeführt. Eine nach Möglichkeit genaue einprozentige Lezithinlösung (Lezithin ex ovo Merck; nach Neubauer und Porges dargestellt) wurde mit destilliertem Wasser auf 0,5 ‰, 0,33 ‰ und 0,25 ‰ verdünnt und diese Lösungen mit der Stammlösung im Nephelometer verglichen. Es wurde jedesmal das Mittel aus 10 Ablesungen genommen. Die sich hierbei ergebenden Zahlen waren wie folgt:

- I. Standardlösung: 1 ‰. Zu vergleichende Lösung ebenfalls: 1 ‰.
 - a) Lichtspalt für die Standardlösung: 10,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 9,75 mm.
 - b) Lichtspalt für die Standardlösung: 20,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 20,12 mm.
- II. Standardlösung: 1 ‰. Zu vergleichende Lösung: 0,5 ‰.
 - a) Lichtspalt für die Standardlösung: 10,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 20,28 mm.
 - b) Lichtspalt für die Standardlösung: 20,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 40,31 mm.
- III. Standardlösung: 1 ‰. Zu vergleichende Lösung: 0,33 ‰.

Lichtspalt für die Standardlösung: 10,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 30,11 mm.
- IV. Standardlösung: 1 ‰. Zu vergleichende Lösung: 0,25 ‰.

Lichtspalt für die Standardlösung: 10,0 mm.
Für die zweite Lösung im Mittel: 40,03 mm.

Die Mittelwerte weisen demnach im äußersten Fall einen Fehler von ca. 2,5 Proz. auf. Hiermit wurden die Angaben Kleinmann's bestätigt und die Brauchbarkeit des Apparates für die Bestimmung der Konzentration gleichartiger Trübungen für diesen weiteren Fall bewiesen.

Parallel mit der nephelometrischen Bestimmung des Lezithins führten wir in den meisten Fällen auch eine Phosphorbestimmung in der Asche der Lezithinlösung aus. Die Veraschung, wie auch die Phosphorbestimmung wurde nach der von Neumann angegebenen Methode ausgeführt, mit der einzigen Modifikation, daß die zur Bestimmung des Phosphors notwendigen Titriersäuren- und Laugenlösungen nicht wie es in der Neumann'schen Vorschrift lautet als $\frac{n}{2}$ sondern mit Rücksicht

⁶⁾ H. Kleinmann, Koll.-Zeitschr. 27, 236 (1920).

auf die vorhandenen geringen Mengen P als $\frac{n}{10}$ Lösungen zur Verwendung kamen. Bei der Berechnung dieser Bestimmung wurde das Lezithin als 4 Proz. P enthaltend angenommen, bei welcher Berechnung 1 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH 2,76 mg Lezithin entsprechen. — Um die Brauchbarkeit dieser Methode für die Lezithinbestimmung zu prüfen, wurde eine Anzahl Bestimmungen mit Lezithinlösungen bekannter Lezithinkonzentration ausgeführt, von denen folgende als Beispiel dienen kann. 2 Proben zu 30 ccm einer 1 $\frac{0}{100}$ Lezithinlösung (30,0 mg Lezithin) wurden nach Neumann verascht und ihr P-gehalt bestimmt. Bei Probe 1 wurden 34,5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH verwendet, von welchen bei dem Rücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ H₂SO₄ 23,8 ccm wiedergefunden wurden. Es wurden demnach 10,7 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH gebunden, entsprechend einem Lezithingehalt von 29,5 mg. — Bei Probe 2 wurden 26,5 ccm NaOH und 16,0 ccm H₂SO₄ verbraucht; gebundene Lauge: 10,5 ccm entsprechend 29,0 mg Lezithin. Der Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Lezithingehalt der Lösung beträgt demnach im Mittel 2,5 Proz., welches Ergebnis mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, mit denen das Abwägen des Lezithins einher-

geht, ferner die nicht unbedingte Gleichmäßigkeit der Präparate als vollkommen befriedigend angesehen werden kann.

Mit den besprochenen Methoden wendeten wir uns unserer Aufgabe zu: das Verhalten von Lezithinlösungen bei der Ultrafiltration zu untersuchen. Die erste Frage, die wir zu beantworten hatten, war die, welche Dichte ein Ultrafilter haben muß, um Lezithin gänzlich zurückzuhalten. Wir stellten zu diesem Zwecke Versuche mit Ultrafiltern mit 2, 3, 4, 5 und 7proz. Eisessigkollodiumgehalt an. Der Filtrierdruck war bei diesen Versuchen stets 220 mm Hg, welcher Druck durch eine entsprechend hohe Wassersäule hergestellt und mit einem einfachen Quecksilbermanometer gemessen wurde. Zu jedem Versuche wurden 50 ccm Lezithinlösung verwendet und die Filtration wurde abgebrochen, sobald 25 ccm Flüssigkeit durchgegangen waren. Es wurde dann der Lezithingehalt dieses Filtrates einerseits, der Lezithingehalt des ebenfalls aus 25 ccm bestehenden Filtrerrückstandes anderseits bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle I zu ersehen.

Tabelle I.

Ultrafiltration eines Lezithinsols durch verschieden dichte Filter bei gleichbleibendem Drucke.

Gehalt der Lösung an Lezithin: 1,17 $\frac{0}{100}$. Druck: 220 mm Hg.

| Filterdichte in Proz. Kollodium | Läßt das Filter Hämoglobin durch? | Lezithingehalt mittelst der Phosphormethode bestimmt | | | | | Lezithingehalt nephelometrisch bestimmt | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Im Filtrat | | Im Rückstand | | Verlust | Im Filtrat | | Im Rückstand | | Verlust |
| | | $\frac{0}{100}$ Lezithin | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes | $\frac{0}{100}$ Lezithin | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes | $\frac{0}{100}$ Lezithin | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes | $\frac{0}{100}$ Lezithin | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes | in Proz. des ursprüngl. Gehaltes |
| 2 | ja | 1,14 | 97 | 1,21 | 103 | 0 | 0,25 | 21 | 2,00 | 1,71 | 4 |
| 3 | ja | 1,06 | 91 | 1,26 | 109 | 0 | 0,20 | 17 | 2,00 | 1,71 | 6 |
| 4 | nein | 0,64 | 56 | 1,39 | 119 | 12,5 | 0,06 | 5 | 1,93 | 1,65 | 15 |
| 5 | „ | 0,46 | 40 | 1,53 | 131 | 14,5 | 0,04 | 3,5 | 1,88 | 1,61 | 18 |
| 7 | „ | 0,00 | 0 | 1,71 | 146 | 27 | 0,00 | 0 | 1,71 | 1,46 | 27 |

Bereits ein flüchtiger Blick auf diese Zahlen genügt, um eine äußerst merkwürdige Tatsache ersehen zu können. Es zeigt sich nämlich, daß die Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden für Lezithin nicht nur durchaus verschiedene Werte ergeben, sondern daß dieselben von Fall zu Fall nicht einmal parallel verlaufen. Während nämlich bei den Filtraten die Phosphorbestimmungsmethode durchwegs höhere Werte ergibt, als die nephelometrische, ist bei den Rückständen

gerade das Gegenteil der Fall. Diese Erscheinung, welche in einer großen Reihe von Versuchen stets wieder beobachtet werden konnte, läßt nach unserem Ermessen lediglich folgende Deutung zu.

Es muß angenommen werden, daß die zur Filtration verwendete Lezithinlösung Teilchen von sehr verschiedener Größe enthält, von welchen bei der nephelometrisch bestimmbaren Trübung lediglich die größten eine Rolle spielen, während

der größere Anteil des Lezithins derartig fein dispergiert ist, daß derselbe keine nephelometrisch feststellbare Trübung hervorruft. Wenn wir demnach eine nephelometrische Bestimmung einer Lezithinlösung vornehmen, so bestimmen wir in Wahrheit bloß den Teil des vorhandenen Lezithins, dessen Dispersitätsgrad eine gewisse obere Grenze nicht überschreitet. Wird nun die Lezithinlösung auf die halbe, drittel, viertel usw. Konzentration verdünnt, so setzen wir in Proportion mit dem des gesamten Lezithins, auch die Konzentration des nephelometrisch bestimmbaren, grob dispersen Anteils herab, so daß hierdurch die nephelometrisch bestimmbare Menge des Lezithins in ihrem Verhältnis zum Gesamtlezithin keine Veränderung erfährt. Anders aber verhält sich die Sache bei der Ultrafiltration. Die größeren, also nephelometrisch bestimmbaren Teilchen werden bereits bei wesentlich geringerer Filterdichte zurückgehalten, als die feineren Teilchen. Hierdurch kommt es zu einer Verschiebung in dem Verhältnis zwischen Gesamtlezithin — mittelst der Phosphormethode bestimmt — und nephelometrisch bestimmbar Lezithin. So z. B. sehen wir, daß das Filtrat eines zweiprozentigen Kollodiumfilters noch 97 Proz. des ursprünglich vorhandenen gesamten Lezithins enthält, aber bloß mehr 20 Proz. des nephelometrisch bestimmbaren Anteils. Wir kommen also zu dem Schlusse, daß der nephelometrisch bestimmbare Anteil nur einen recht geringen Teil des Gesamtlezithins ausmachen kann, da bereits in 3 Proz. des letzteren etwa 80 Proz. des ersten Anteils enthalten sind.

Hieraus folgt, daß der nephelometrisch bestimmbare Anteil im äußersten Falle etwa 4 Proz. des Gesamtlezithins ausmachen kann. Andererseits haben wir früher angenommen, daß es die grobdispersen Teilchen innerhalb des Lezithinsols sind, welche auf das Nephelometer ansprechen, und so scheint die Folgerung naheliegend, daß in einem Ultrafiltrat, welches von seinem ursprünglichen Lezithingehalt mehr als 4 Proz. infolge der Ultrafiltration verloren hat, der nephelometrisch bestimmbare Anteil gleich Null werden müsse. Um so merkwürdiger ist es, daß die Lösung, welche durch ein fünfprozentiges Filter gegangen ist, bei einem Gesamtgehalt von 40 Proz. des ursprünglich in der Lösung befindlichen Lezithins noch immer 3,5 Proz. des nephelometrisch bestimmbaren Anteils enthält. Diese Tatsache läßt nur eine von folgenden zwei Erklärungen zu. Ent-

weder enthält das Ultrafiltrat des 5 Proz. Kollodiumfilters noch immer eine meßbare Menge des grobdispersen Lezithinanteils, welche sich im Nephelometer bemerkbar macht, oder aber beteiligt sich am nephelometrischen Effekt nicht bloß der grobdisperse Anteil des Lezithins, wie wir das bisher vermuteten, sondern — wenn auch in wesentlich geringerem Maße — auch die feinverteilten Partikelchen des Lezithins. Jede dieser beiden Möglichkeiten steht in offenbarem Widerspruch zu unseren bisher geäußerten Anschauungen. Denn wir sind doch im Laufe unserer obigen Betrachtungen zum Schlusse gelangt, daß am nephelometrischen Effekt lediglich der äußerst geringe grobdisperse Anteil des Lezithins beteiligt ist, während die Tatsache, daß bei der Ultrafiltration durch Filter mit steigender Dichtigkeit die Teilchen ihrer Größe entsprechend zurückgehalten werden, und zwar die größeren Teilchen stets bei geringerer Filterdichte, als die feineren, durch sämtliche mit verschiedenen Stoffen bisher ausgeführte Ultrafiltrationsversuche als gesichert angesehen werden kann.

Um also das Verhalten des nephelometrisch bestimmten Lezithinanteils gegenüber Filtern verschiedener Dichte erklären zu können, müssen wir entweder unsere oben aufgestellte Theorie fallen lassen und als falsch erklären oder aber die Gültigkeit der bisher stets richtig gefundenen Regel, daß beim Ultrafiltrieren die Teilchen ihrer Größe entsprechend zurückgehalten werden, für den Spezialfall des Lezithins in Frage stellen.

Im weiteren Laufe dieser Arbeit soll eine Reihe von Versuchen besprochen werden, auf Grund welcher sich eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten treffen läßt. Ohne auf diese Versuche an dieser Stelle näher eingehen zu wollen, sei ihr Ergebnis, soweit sich dasselbe auf die hier in Rede stehenden Fragen bezieht, kurz vorweggenommen. Die genannten Versuche entscheiden die vorliegende Frage zu Gunsten der zweiten Möglichkeit, denn es geht aus ihnen mit völliger Sicherheit hervor, daß bei der Ultrafiltration eines Lezithinsols nicht lediglich die Größe der einzelnen Teilchen dafür maßgebend ist, ob dieselben vom Filter zurückgehalten oder durchgelassen werden, sondern daß im Falle des Lezithins — im Gegensatz zu sämtlichen anderen bisher untersuchten Kolloiden — auch der Filtrationsdruck eine Rolle spielt. Wir sind auf Grund dieser später darzustellenden Befunde wohl anzunehmen berechtigt, daß

unsere oben auseinandergesetzten Anschauungen zu Recht bestehen und daß das eigentümliche Verhalten der Lezithinfiltrate dem Nephelometer gegenüber auf der Tatsache beruhe, daß vereinzelte grobdisperse Partikelchen des Lezithins unter Umständen auch ein solches Ultrafilter zu passieren im Stande sind, dessen Poren kleiner sind, als dem Durchmesser der Lezithinpartikel entspricht. Wie dieses eigentümliche Verhalten der Lezithinsole zu verstehen ist, werden wir im Anschluß an die oben erwähnten Versuche noch zu besprechen haben. Daß aber unter diesen Umständen auch die hier diskutierte Erscheinung ohne weiteres verständlich wird, dürfte leicht einzusehen sein.

Wenn wir nun den Lezithingehalt der Filterrückstände ins Auge fassen, wie derselbe sich aus unserer Tabelle I ergibt, so können wir feststellen, daß sich derselbe als vollkommenes Spiegelbild zum Lezithingehalt der Filtrate erweist. Es zeigt sich auch hier, daß die Mengen des chemisch und nephelometrisch bestimmbaren Lezithins nicht parallel gehen; aber im Gegensatz zu dem Verhalten der Filtrate, erscheint hier die Verschiebung zu Gunsten des nephelometrisch bestimmbaren Anteils: es hat infolge der Ultrafiltration eine Anreicherung stattgefunden. Diese Beobachtung ist nach obigem ohne weiteres verständlich.

Höchstmerkwürdig ist aber folgende Tatsache: Während die chemisch bestimmbare, also die Gesamtlezithinmenge des Rückstandes mit steigender Filterdichte zunimmt — wie das ja auch nicht anders zu erwarten war — zeigt der nephelometrisch bestimmbare Anteil derselben nicht nur keine Zunahme, sondern im Gegenteil eine — wenn auch nicht allzu wesentliche — Abnahme mit steigender Filterdichte. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn wir die siebente und letzte Kolonne der Tabelle betrachten. Diese Kolonnen enthalten jene Mengen des Lezithins — in Prozenten ausgedrückt, welche weder im Filtrat, noch im Rückstand enthalten sind, also vom Filter adsorbiert wurden. Es zeigt sich aus den Zahlen, daß die Filter mit zunehmender Dichte immer mehr Lezithin adsorbieren, ferner aber auch, daß an der Adsorption die grobdispersen, nephelometrisch bestimmbaren Teilchen in einem höheren Grade beteiligt sind als die übrigen. Hieraus wird es verständlich, daß der Gehalt des Rückstandes an dem nephelometrisch bestimmbaren Anteil des Lezithins mit steigender

Filterdichte nicht ab-, sondern zunimmt, denn das Filter adsorbiert seiner steigenden Dichte entsprechend immer größere Lezithinmengen, und auch die Beteiligung des grobdispersen Anteils nimmt an der Adsorption ständig zu.

Die nächste Frage, die wir untersuchten, war das Verhalten des Lezithins bei Ultrafiltration durch ein und dasselbe Filter aber bei verschieden hohem Drucke. Zu diesen Versuchen verwendeten wir stets ein Filter von 5 Proz. Eisessigkollodiumgehalt, welches nach unseren obigen Erfahrungen bei einem mittleren Drucke von 220 mm Hg etwa 40 Proz. des gesamten Lezithins durchläßt, bei dem also sich die Wirkung der verschiedenen Druckhöhe in beide Richtungen gut bemerkbar machen konnte. Die verwendeten Druckhöhen betrugen nach unten zu 90, 150 und 250 g/qcm, nach oben 500, 1000, 2000 und 3000 g/qcm. Die geringeren Druckhöhen bis 250 g/qcm wurden auf die oben beschriebene Weise mittelst entsprechend hohen Wassersäulen erreicht, während die größeren Druckhöhen durch Verbindung des Filtrationsapparates mit einer, komprimierte Luft enthaltenden Stahlflasche hervorgerufen wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus der Tabelle II ersichtlich.

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht vor allem hervor, daß der Lezithingehalt des Filtrates trotz gleichbleibender Dichte des Filters bei steigendem Drucke stetig zunimmt, so daß das unter 3000 g/qcm abgepreßte Filtrat etwa dreimal so reich an Lezithin ist, als das unter 90 g/qcm abgepreßte. Diese Tatsache, die in einer großen Anzahl von Versuchen, von denen die in der Tabelle enthaltenen nur als Beispiele dienen sollen, stets wieder beobachtet werden konnte, ist umso merkwürdiger, als sie in ausgesprochenem Gegensatz zu dem Verhalten der bisher untersuchten Substanzen bei der Ultrafiltration steht⁷⁾.

Auch der nephelometrisch bestimmbare Anteil des Lezithins nimmt seiner Menge nach, bei steigendem Drucke zu, und zwar noch wesent-

⁷⁾ Die einzige Ausnahme von dieser Regel scheint das Verhalten von makroheterogenen Oelemulsionen zu sein, von welchen Bechhold (Die Kolloide in Biologie und Medizin, III. Aufl., S. 16) nachweisen konnte, daß dieselben z. B. bei 6 Atm. Druck klar durchgehen, bei 10 Atm. dagegen trübe. Auf die Bedeutung dieser Befunde und ihre theoretische Erklärung durch Hatschek soll später eingegangen werden. Bei feiner dispersen — kolloiden — Lösungen liegen hingegen unseres Wissens derartige Befunde nicht vor.

lich steiler als die Gesamtlezithinmenge, indem dieselbe von 0 Proz. bei 90 g/qcm, bis 38 Proz. bei 3000 g/qcm ansteigt. Es zeigt sich ferner, daß der Lezithingehalt des Rückstandes bei steigendem Drucke zwar ständig abnimmt, jedoch niemals in dem Maße, wie es nach der Zunahme des Lezithingehaltes im Filtrat zu erwarten wäre. Diese Erscheinung erklärt sich wohl aus dem Umstande, das jene Menge des Lezithins, welche vom Filter adsorbiert wird — also weder im Filtrat noch im Rückstande zum Vorschein kommt, bei steigendem Druck wesentlich abnimmt. Wir können uns dies etwa so vorstellen, daß bei höherem Drucke das Lezithin schneller durch das Filter getrieben wird und infolgedessen weniger Gelegenheit findet, mit

den Porenwänden in Berührung zu treten und von denselben adsorbiert zu werden. Jedenfalls erklärt diese Beobachtung auch die vorher erwähnte Erscheinung, daß an der Zunahme des Lezithins im Ultrafiltrat infolge Erhöhung des Druckes der nephelometrisch bestimmbare Anteil in höherem Maße beteiligt ist, als das übrige Lezithin. Wir sahen ja früher und dies zeigt sich auch aus Tabelle II, daß die grobdispersen, nephelometrisch bestimmbaren Teilchen der Adsorption in höherem Maße anheimfallen, als die feiner dispergierten, demzufolge also eine Herabsetzung der Adsorptionsmöglichkeiten im Filter notwendigerweise mit einer relativen Vermehrung der gröber dispersen Teilchen im Filtrate einhergehen muß.

Tabelle II.

Ultrafiltration eines Lezithinsols durch dasselbe Filter bei verschiedenen Druckhöhen.

Gehalt der Lösungen an Lezithin: 1,17 ‰.

Filterdichte: 5 Proz. Eisessigkollodium.

| Druck g/qcm | Geht Hämoglobin durch? | Lezithingehalt mittelst der Phosphormethode bestimmt | | | | | Lezithingehalt nephelometrisch bestimmt | | | | |
|-------------|------------------------|--|--|---------------|--|--|---|--|---------------|--|--|
| | | Im Filtrat | | Im Rückstand | | Verlust | Im Filtrat | | Im Rückstand | | Verlust |
| | | ‰ Lezithin | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes | ‰ Lezithin | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes | ‰ Lezithin | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes | ‰ Lezithin | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes | in Proz. des ursprünzl. Gehaltes |
| 90 | nein | 0,34 | 29 | 1,60 | 136 | 17,5 | 0 | 0 | 1,87 | 160 | 20 |
| 150 | „ | 0,43 | 36 | 1,56 | 133 | 15,5 | 0,01 | 0,9 | 1,88 | 161 | 19 |
| 250 | „ | 0,46 | 40 | 1,53 | 131 | 14,5 | 0,04 | 3,4 | 1,88 | 161 | 18 |
| 500 | „ | 0,71 | 61 | 1,48 | 126 | 6,5 | 0,2 | 17 | 1,85 | 158 | 12,5 |
| 1000 | „ | 0,92 | 78 | 1,29 | 110 | 6,0 | 0,29 | 25 | 1,83 | 156 | 9,5 |
| 2000 | „ | 0,97 | 83 | 1,28 | 109 | 4,0 | 0,39 | 33 | 1,80 | 154 | 6,5 |
| 3000 | „ | 0,99 | 85 | 1,26 | 108 | 3,5 | 0,44 | 38 | 1,78 | 152 | 5,0 |

Anschließend müssen wir uns mit der Frage beschäftigen, welche Bedeutung dem Filtrationsdrucke für das Zustandekommen des Filtrates zukommt. Es ist hierbei wohl ohne weiteres anzunehmen, daß dem Drucke bei jeder Filtration die Rolle zufällt, die Oberflächenspannung und die Viskosität des Dispersionsmittels soweit zu überwinden, daß dasselbe in die Kapillarräume des Filters eintritt und abtropft. Bei Filtrationen durch einfache Papierfilter genügt hierzu bereits der hydrostatische Druck der im Filter stehenden Flüssigkeit. Bei groben Niederschlägen oder Suspensionen ist hiermit die durch den Filtrationsdruck zu leistende Arbeit auch vollkommen erschöpft. Eine wesentlich größere Arbeit hat hingegen der Druck zu leisten, wenn es sich, wie bei der Ultrafiltration meistens, um die Trennung lyophiler Kolloide von ihrem Dispersionsmittel handelt. In diesem

Falle setzt sich der Filtration nicht nur die Oberflächenspannung und die Viskosität des Dispersens, sondern auch der Quellungsdruck des gelösten Kolloides entgegen. Um dem Quellungsdruck entgegenzuarbeiten und dem gelösten Kolloid sein Quellungswasser zu entreißen, muß dementsprechend bei der Ultrafiltration ein wesentlich höherer Filtrationsdruck in Anwendung gebracht werden, als im früher dargestellten Falle.

Auf diesem Standpunkte stand ungefähr die Theorie des Filtrationsdruckes, als E. Hatschek⁸⁾ im Jahre 1910 seine Ultrafiltrationsversuche an Oelemulsionen veröffentlichte, bei welchen es ihm gelang, dieselben in ihre beiden Phasen: Oel und Wasser zu trennen. Die

⁸⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 6, 254 (1910); 7, 81 (1910).

Beobachtung, daß zwei flüssige Phasen mittelst Filtration voneinander zu trennen waren, erklärte Hatschek mit der Grenzflächenspannung, welche an der Oberfläche der einzelnen Oeltropfen herrscht, und sich einer jeden Deformation der letzteren entgegenstellt. Wenn wir nämlich annehmen, daß die Oeltropfen einen größeren Durchmesser haben als die Poren des Filters, so müssen dieselben — im Falle sie das Filter passieren — sich in ihrer Form von der Kugel entfernen und einem Zylinder nähern. Hierbei muß, entgegen der Oberflächenspannung der Oelkügelchen, Arbeit geleistet werden, welche auch dem Filtrationsdrucke zufällt. Ist der Filtrationsdruck im Verhältnis zur Grenzflächenspannung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel gering, so wird die disperse Phase — trotz ihres flüssigen Zustandes — das Filter nicht passieren. Hatschek hat diese Verhältnisse mathematisch dargestellt und kommt zu folgender Gleichung:

$$p = C \frac{\sigma (n-1)}{R g}$$

wobei p den Druck, σ die Grenzflächenspannung zwischen disperser Phase und Dispersens, R den Radius der dispergierten Teilchen, n das Verhältnis desselben zu dem Radius der Filterkapillaren, g die Gravitationsbeschleunigung und C eine Konstante bedeutet. Diese Gleichung gilt für den Fall, daß der zum Durchpressen der dispersen Phase gerade ausreichende Druck verwendet wird, und besagt unter anderem, daß sich der hierzu genügende Druck einfach proportional zu der Grenzflächenspannung der beiden Phasen verhält.

Für eine Oelemulsion konnte nun Bechhold⁹⁾ tatsächlich zeigen, daß dies sich so verhält, indem es, wie oben erwähnt, ihm gelungen ist, die disperse Phase des Systems, das Oel, das ein dreiprozentiges Kollodiumfilter bei 6 Atm. Druck nicht passieren konnte, bei 10 Atm. durchzupressen. Eine noch bei weitem größere Grenzflächenspannung muß bei den meisten Kolloiden herrschen, denn bei diesen ist es, wie bereits hervorgehoben, noch überhaupt niemals gelungen, die qualitative Zusammensetzung des Filtrates durch noch so gewaltige Druckhöhen merklich zu beeinflussen. Wie wir gesehen haben, genügen bei Lezithinsolen bereits ganz geringe Erhöhungen des Filtrationsdruckes, um merkliche Mengen

der dispersen Phase durch das Filter zu pressen. Das Lezithin hat also, im Verhältnis zu anderen Substanzen, eine ausnehmend geringe Grenzflächenspannung gegen Wasser. Hiermit erklärt sich das eigentümliche Verhalten von Lezithinlösungen bei der Ultrafiltration.

Wollen wir die Größe der Oberflächenspannung des Lezithins gegen Wasser mittelst der Formel von Hatschek bestimmen, so müssen wir die obige Gleichung nach σ auflösen. Dabei ergibt sich:

$$\sigma = \frac{p \cdot R \cdot g}{C(n-1)}$$

Den Durchmesser der Poren eines fünfprozentigen Kollodiumfilters können wir nach früheren Bestimmungen Bechhold's¹⁰⁾ auf etwa 20 μ setzen, während der Durchmesser der kleinsten Lezithinteilchen auf jeden Fall größer einzuschätzen ist als der der Hämoglobinkörperchen, der ungefähr 50 μ betragen mag. Setzen wir diese Werte in die obige Formel ein, so erhalten wir $\sigma = < 16 \text{ C. G. S. Einheiten}$, also einen recht niedrigen Wert.

Wir kommen also auf Grund unserer Untersuchungen zu dem Schlusse, daß das eigentümliche Verhalten der Lezithinlösungen bei der Ultrafiltration, wie wir dasselbe bei unseren Versuchen beobachten konnten, letzten Endes auf die geringe Grenzflächenspannung zurückzuführen ist, welche zwischen Wasser und Lezithin herrscht.

Die große Bedeutung dieses Erkenntnis, namentlich vom biologischen Gesichtspunkte¹¹⁾, sowie die Lösung der Frage, ob es sich um zwei verschiedene chemische Körper oder nur um zwei verschiedene Zustände derselben Substanz handelt, muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor:

1. Daß in einem Lezithinsol Teilchen von sehr verschiedener Größe vorhanden sind, unter denen lediglich die größten eine nephelometrisch nachweisbare Trübung verursachen. Die Menge des nephelometrisch nachweisbaren Anteils beträgt bei einem 1%igen Sol etwa 4 Proz. des Gesamtlezithins.

¹⁰⁾ H. Bechhold, Durchlässigkeit von Ultrafiltern (Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 328–342, 1908).

¹¹⁾ Vgl. H. Bechhold, Bau der roten Blutkörperchen und Hämolyse, Münch. med. Wochenschr. 5 (1921).

⁹⁾ H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, III. Aufl. (Dresden 1920), 16.

2. Bei der Ultrafiltration von wässrigen Lezithinlösungen wird ein Teil des Lezithins durch das Filter adsorbiert; und zwar um so mehr, je dichter das Filter ist. Die grobdispersen Lezithinpartikel werden stärker adsorbiert als die feindispersen.

3. Bei der Ultrafiltration von Lezithinemulsionen ist die Menge des durch das Ultrafilter passierenden Lezithins abhängig vom Filtrationsdruck.

— Man hat es in der Hand, im gleichen Filter den größeren Teil des Lezithins zurückzuhalten und fast nur Wasser durchzupressen oder den größten Teil des Lezithins mit dem Wasser das Ultrafilter passieren zu lassen, indem man den Filtrationsdruck von 90 g/cm² auf 2000 g/cm² steigert.

4. Aus diesem Verhalten des Lezithins wird geschlossen, daß die Grenzflächenspannung Wasser-Lezithin gering sein muß. Dieselbe wird zu < 16 C. G. S.-Einheiten berechnet.

Zur medizinischen Verwendung geschützter Metallhydrosole und der Deutung oder Erklärung ihrer Folgeerscheinungen. I.

Von J. Voigt (Göttingen).

(Eingegangen am 30. April 1921.)

Während die kolloiden Metalle, so weit sie ohne Verwendung von Schutzkolloiden hergestellt werden, seit langem von den Kolloidchemikern mit besonderem Interesse studiert werden, ist dies mit den geschützten Metallhydrosole, die den Biologen und Mediziner vorzugsweise interessieren, nicht der Fall; hier fehlen abgesehen von Bestimmungen der Teilchenzahl eigentlich alle feineren Untersuchungen. Der Grund hierfür liegt auf der Hand, denn in gewissem Sinne bedeutet das Schutzkolloid eine „Verunreinigung“ und verändert in weitgehendem Maße die Eigenschaften der kolloiden Metalle, es erschwert gewisse Untersuchungen ganz erheblich und macht andere sogar unmöglich resp. wertlos. So hat z. B. das Bestimmen der Teilchengröße mit Hilfe des Ultramikroskopes bei geschützten Metallhydrosole nur einen bedingten Wert, indem wir nur den metallischen Anteil der beobachteten Submikronen errechnen können. Kennt man nun das Schutzkolloid überhaupt nicht oder ist es nicht genau zu bestimmen, weil es bei der Herstellung des Metallhydrosole gewisse Veränderungen erleidet — beides kommt für die im Handel erhältlichen Präparate in Frage — so wachsen die Schwierigkeiten für exakte Untersuchungen noch erheblich. Da aber die Handelsmarken für die biologischen und therapeutischen Versuche in erster Linie in Frage kommen, muß das Bestreben dahin gehen, solche Präparate möglichst genau zu charakterisieren. Bereits in der Deutsch. militärärztl. Zeitschr. 1917, Nr. 21 und in der Biochem. Zeitschr. Bd. 96 habe ich über dahingehende Versuche berichtet, welche zeigen, wie kompliziert die Verhältnisse gerade bei den kol-

loiden Metallen sind, mit denen seit etwa 20 Jahren in der Therapie gearbeitet wird. Es scheint geboten, hier noch einmal darauf hinzuweisen, daß für medizinische Zwecke außer der Fähigkeit, ein Metallhydrosole gegen das Altern und gegen die fällende Wirkung von Elektrolyten zu sichern, von einem Schutzkolloid auch verlangt werden muß, daß es im Organismus nicht ungünstige Erscheinungen auslöse. Es muß hier betont werden, daß schon die beiden ersten Bedingungen nicht restlos erfüllt werden, es bestehen auch so wesentliche Unterschiede zwischen den Schutzkolloiden der Handelsmarken, daß ein halbwegs übereinstimmendes Verhalten sonst gleichartiger Metallhydrosole im Organismus nach der intravenösen Injektion keineswegs erwartet werden darf. Bereits in Bd. 27 dieser Zeitschrift habe ich zur Frage der Protoplasmaaktivierung Stellung genommen und betont, daß keineswegs Proteinkörper dazu notwendig seien, ja es erscheine fraglich, ob diese nicht überhaupt besser für diese Zwecke zu vermeiden seien. Das Bestreben, möglichst konzentrierte Silberhydrosole (z. B.) herzustellen hat aufgehört, nachdem ich bereits darauf hingewiesen hatte, daß durch die intravenöse Injektion von hochprozentigen Silberhydrosole die Bedingungen für eine therapeutische Wirkung erheblich verschlechtert werden. Damit fällt aber auch der einzige Grund zur Verwendung von Eiweißkörpern als Schutzkolloid hinweg und es setzt das Bestreben ein, mit möglichst weit abgebauten Proteinkörpern auszukommen; leider erfährt man meist auf seine Anfrage in den Fabriken nicht so viel über das Schutzkolloid, daß es möglich wäre, mit diesem als einem

bekannten Körper zu arbeiten. Es scheint aber nach meinen eigenen Beobachtungen und Mitteilungen von Kollegen, daß bei einzelnen diese Stoffe zu Reaktionen mit den Kolloiden des Blutes zu kommen. Es dürfte nicht überflüssig sein, die Herren Kliniker darauf aufmerksam zu machen, daß auch angeblich gleichartige Metallhydrosole ganz erhebliche Verschiedenheiten aufweisen können, sei es daß Altern oder atmosphärische Einflüsse eine Aenderung der ursprünglichen Eigenschaften bedingt haben, sei es, daß scheinbar geringfügige Aenderungen im Herstellungsverfahren solche nach sich gezogen haben. Ohne genaue Prüfung jeder neuen Versuchsmenge auf Gehalt an Silber, Silberionen und Silbersalzen sowie auf das Verhalten sowohl des geschützten Hydrosols wie auch des Schutzkolloides allein gegen den Einfluß von Salzlösungen und Blutserum zum wenigsten haben alle klinischen Beobachtungen doch nur einen relativen Wert, da sie eben nicht jederzeit in gleicher Weise wiederholt werden können und zu ihrer Deutung wichtige Grundlagen fehlen.

Den Versuchen, welche das Verhalten geschützter Metallhydrosole gegen Serum studieren, haftet der Mangel an, daß diesem von den Kolloiden des Blutes die fibrinbildenden Substanzen fehlen. Nachdem ich bereits früher zum Studium des Schicksals des geschützten kolloiden Silbers im Organismus die Untersuchung mikroskopischer Schnitte von Organen im Dunkelfeld benutzt hatte (Biochem. Zeitschr. 68), versuchte ich mit Hilfe desselben Verfahrens auch über das Verhalten ungeschützter Silberhydrosole Aufschluß zu erhalten. Drei kleine Kaninchen erhielten ein- oder mehrmals 20 ccm eines frisch bereiteten Ag-Hydrosols von 0,01 Proz. Ag-Gehalt intravenös injiziert. Bei genauer Beobachtung der Tiere trat keinerlei Störung des Allgemeinbefindens zu Tage, bei den beiden Tieren, welche mehrfache Injektionen erhalten hatten, wurde nur ein merklicher Fettansatz trotz ziemlich dürrigen Futters festgestellt und beim Schlachten bestätigt. Bei der mikroskopischen Untersuchung der inneren Organe konnte man nirgends die Erscheinungen einer Embolie beobachten. Solche hätte man aber doch um so eher erwarten dürfen, als sie nach Injektion von 0,66 Proz. Kollargollösung in größerer Menge

bereits beobachtet worden waren (s. ebenda!). Um nun festzustellen, ob der Grund hierfür nicht doch in der zu geringen Menge des injizierten Ag zu suchen sei, erhielt ein anderes Versuchstier 50 ccm eines nach der Keimmethode frisch bereiteten Ag-Hydrosols ohne Schutzkolloid sofort injiziert. Auch hier fanden sich nur an den bekannten Stellen in den bevorzugten Organen Ablagerungen von Ag, die jedenfalls feiner und weniger massig waren, als die bei geschützten Ag-Hydrosolen beobachteten, von kapillären Embolien fehlte dagegen jede Spur. Wir haben hier also den Beweis, daß es für medizinische Zwecke tatsächlich des Zusatzes von Schutzkolloid überhaupt nicht bedürfte, wenn der Kliniker imstande wäre, sich jederzeit frisches Ag-Sol herzustellen, da die Kolloide des Blutes dasselbe im Moment der Injektion bereits ausgiebig gegen die fällende Wirkung seiner Salze schützen.

Daß gewisse therapeutische Erfolge durch das Ag im Zustande feinsten Zerteilung und nicht, wie jetzt vielfach angenommen wird, durch den zugefügten Proteinkörper bedingt werden, scheint mir nach dem loc. cit. berichteten Versuche erwiesen, indem das charakteristische Absinken des Fiebers und die Hebung des Allgemeinbefindens nach der Injektion des geschützten Ag-Hydrosols bei allen zehn Versuchspersonen erzielt wurde, während die Injektion des gleichen Quantums Schutzkolloids allein nur bei einigen der zehn Kontrollfälle eine geringe Besserung zur Folge hatte. Es ist nun aber durchaus nicht aufgeklärt, wie diese Wirkung erzielt wird, und demgemäß herrscht auch in der Bewertung der einzelnen Handelsmarken eine große Verschiedenheit. Während die einen Autoren dem Ionengehalt des Präparates die therapeutische Wirkung zuschreiben (Paul u. a.), so rühmen andere gerade die ionenfreien als für medizinische Zwecke allein geeignet (Dreser). Wird nun, wie aus einzelnen meiner Beobachtungen (loc. cit.) hervorzugehen scheint, tatsächlich das Ag im Organismus verändert, so verliert der ganze Streit seine Bedeutung, denn dann würde sich der Körper ja doch die Ionen schaffen. Daß aber selbst geschütztes kolloides Ag sehr leicht anzugreifen ist, mögen Beispiele aus einigen Versuchsreihen zeigen, welche ausführlich zu veröffentlichen z. Zt. die Papiernot nicht gestattet.

Adsorption in Sandfiltern.

Von John Don.

(Eingegangen am 21. März 1921.)

[Royal Technical College, Glasgow¹⁾].

Folgende Untersuchungen hatten den Zweck, festzustellen, inwieweit die Konzentrationsverminderung von Lösungen nach Filtration auf Adsorption beruht. Bekannterweise werden beim Filtrieren durch Sand nicht nur suspendierte Körper und Organismen zurückgehalten, sondern auch merkliche Aenderungen in der Menge gewisser gelöster Stoffe wie Ammoniak und seiner Salze, gelöster organischer Verbindungen, Nitrate und Nitrite hervorgerufen.

Dies geht zur Genüge aus den Publikationen verschiedener Wasserreinigungswerke (wie des städtischen Wasseramtes in London, der Waterleiden in Amsterdam und anderer bedeutender Betriebe dieser Art in England und Schottland) hervor. Die chemischen Analysen des Nutzwassers vor und nach der Filtration lassen eine weitgehende Verminderung des Ammoniakgehaltes nach dem Durchfließen des Sandbettes erkennen. In London beträgt diese Verminderung oft bis 90 Proz. Der mittlere Ammoniakgehalt des filtrierte Themsewassers beträgt ca. 0,002 mg pro Liter, während der des unfiltrierten nicht weniger als 0,04 mg pro Liter beträgt. Der Wert 0,002 variiert von Monat zu Monat nur sehr wenig; im Jahre 1907—1908 schwankte er zwischen 0,004—0,001 mg, während der Ammoniakgehalt des unfiltrierten Wassers außerordentlich wechselnd ist (0,10—0,008); daraus geht hervor, daß sich das Sandfilter relativ großen Ammoniakmengen gegenüber ebenso wirksam erweist wie bei geringen. In Amsterdam vermindern die Filter den Ammoniakgehalt im Mittel um wenigstens 90 Proz. Im Jahre 1919 enthielt das Rohwasser 0,49 mg NH_3 pro Liter, das Filtrat war aber praktisch ammoniakfrei. Ein Maximalgehalt von 0,98 mg wurde auf 0,02 mg pro Liter reduziert.

Was den Albuminoidammoniak anlangt, so nimmt er in Amsterdam (Vechtwasser 1919) von 0,34 mg auf 0,15 mg, also um 55 Proz., in London (Themsewasser) von 0,16 auf 0,06 mg, also um 62 Proz. ab. Ebenso stellen andere britische Wasserwerke eine Verminderung des Albuminoidammoniaks nach Filtration fest. Als Ursachen, welche für die Verminderung der Ammoniums Salze und des organischen Stickstoffes durch die Sandfilter verantwortlich sind, werden folgende angenommen:

1. Adsorption durch Algen und Mikroorganismen (Plankton) in den Oberflächenschichten der Filter,

2. Zersetzung durch nitrifizierende Bakterien, wobei Nitrate und Nitrite als Endprodukte erscheinen,

3. Adsorption durch die Sandteilchen und ihre Wasserhüllen.

Ohne Zweifel verbrauchen Blau- und Grünalgen sowie Diatomeen albuminoide Substanzen und wahrscheinlich auch Ammoniums Salze, da häufig beobachtet wurde, daß sie im Wasser, das derartige Verunreinigungen enthält, gut gedeihen. Die Jahresberichte des Londoner Wasseramtes lassen erkennen, daß der Ammoniakgehalt im gespeicherten Wasser um durchschnittlich 30 Proz. abnimmt, daß aber diese Zahl in den Frühlings- und Sommermonaten, also zur Zeit des besten Gedeihens der pflanzlichen Formen überschritten wird. Was das Verschwinden der albuminoiden Stoffe im Filter anlangt, so ist zu beachten, daß jene die natürliche Nahrung vieler Bakterienarten (Mikrokokken, *Bacillus termo*, *Spirilla*) bilden. Diese Mikroorganismen zerlegen die organischen Verbindungen in einfachere Körper, wie Fettsäuren, Tyrosin, Leuzin, Wasser etc. Ohne Zweifel sind an der Arbeit der Sandfilter auch nitrifizierende Bakterien beteiligt, da in mehreren Wasserwerken eine Zunahme der Nitrate in den filtrierte Wässern beobachtet wurde. Besonders deutlich ist die Nitrifizierung bei nicht-submersen Filtern, wie sie gelegentlich zur Reinigung von Trinkwasser (wie in Bedford und in Chateaudun) und ganz allgemein zur Reinigung von Abwässern verwendet werden. Die Wirkung der nicht-submersen Filter ist ausführlich von Prof. Dunbar in seinem „Principles of Sewage Treatment“ erörtert. Er legt großes Gewicht auf die Adsorption der Verunreinigungen durch die Sandteilchen oder anderweitige Materialpartikelchen (welche das Filterbett zusammensetzen) umgebenden Oberflächenhäutchen. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß die Zeit, welche zur Reinigung stark verunreinigter Flüssigkeiten, wie Kanalabwässer, erforderlich ist, außerordentlich kurz ist. So z. B. wird gewöhnliches Kanalwasser in zehn Minuten nach Durchgang durch ein Filterbett von einem Meter Tiefe seiner Fäulnisfähigkeit beraubt. Diese Zeit ist zu kurz,

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

um die Wirkung auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen und man muß daher schließen, daß die fäulnisfähigen Stoffe von den Oberflächenhäutchen adsorbiert wurden. In diesem Fall sind die das Material des Filterbettes umgebenden Häutchen mehr oder weniger schleimig und daher besser geeignet, Verunreinigungen aufzunehmen. Wir haben aber Beweise, daß auch ohne diese für länger im Gebrauch gewesene sog. „gereifte“ Filter charakteristische Schleimhaut, ein beträchtliches Maß von Reinigung erzielt werden kann. In Amsterdam wird eine befriedigende Reinigung auch vor der Reifung der Filter erzielt und an anderen Orten, wo die Filter überdacht und vom Licht abgeschlossen werden, um das Wachstum von Algen hintanzuhalten, wurden gleichfalls sehr gute Resultate verzeichnet. (Vgl. Don und Chisholm, Modern Methods of Water Purification, 2. Aufl., 61 u. 84.)

In dem Anteil der Sandkörnchen und ihrer Wasserhüllen an der Reinigung des Wassers von gelösten Stoffen festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Es geht daraus klar hervor, daß eine Adsorption von Ammoniak und seiner Salzen erfolgt und die Menge organischer Substanzen im allgemeinen vermindert wird.

Laboratoriumsversuche.

Wir stellten drei Filter her, indem drei Glasröhren von 1,6 m Länge und 2,5 m Durchmesser bis zu einer Höhe von 0,8 m mit feinem Sand oder zermahlenem Quarz gefüllt wurden. Das untere Ende der Röhren wurde ausgezogen und um eine Regelung der Durchflußgeschwindigkeit zu ermöglichen, mit Schraubenhähnen versehen. Vor den Versuchen wurde der Sand mit Brunnenwasser, dann mit kochendem Wasser gründlich gewaschen und kurze Zeit gegläht. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug in der ersten Röhre 0,5 m, in der zweiten 0,3 m und in der dritten 0,05 m pro Stunde.

In der ersten Versuchsreihe wurde als „Rohwasser“ destilliertes Wasser verwendet, das im Liter 1 mg NH_3 in Form von Ammoniumchlorid enthielt. Nach Ablauf von je einer Wassersäule von 50 cm Höhe wurde immer eine Probe entnommen. Es zeigte sich, daß am Beginn die Adsorption eine fast vollständige war (aus den ersten fünf Proben waren über 90 Proz. NH_3 verschwunden), worauf aber eine allmähliche Abnahme der Adsorption erfolgte. Nach Ablauf von 500 ccm wurden nur noch 50 Proz., nach 1000 ccm aber praktisch nichts mehr vom

Ammoniak adsorbiert. Aus der Gesamtmenge von 1000 ccm Wasser wurden 58 Proz. des Ammoniaks zurückgehalten. Wenn wir also eine Wassersäule von 1 cm² Querschnitt und 1000 cm Höhe ins Auge fassen, in der unfiltriert 1 mg NH_3 anwesend sind, so adsorbiert daraus eine Sandsäule von 1 cm² Querschnitt und 80 cm Höhe 0,58 mg Ammoniak oder 1 cbm Sand über 7 g Ammoniak.

Tab. I gibt die prozentuale Verminderung des Ammoniaks in jeder Probe, sowie die jeweilig adsorbierte Menge in Prozenten der schließlich erreichten Gesamtadsorption an. Die graphische Darstellung dieser Beziehungen findet sich in Fig. 1.

Tabelle I.

| Nummer der Filterprobe | Abgelaufene Wasserschicht in cm | Proz. Verminderung des Ammoniaks | Adsorbierte Menge in Proz. der Gesamtadsorption |
|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 1 | 50 | 94 | 8 |
| 2 | 100 | 94 | 16 |
| 3 | 150 | 90 | 23,8 |
| 4 | 200 | 90 | 31,5 |
| 5 | 250 | 90 | 39,3 |
| 6 | 300 | 86 | 46,5 |
| 7 | 350 | 76 | 53,0 |
| 8 | 400 | 70 | 59,0 |
| 9 | 450 | 62 | 64,3 |
| 10 | 500 | 56 | 69,0 |
| 11 | 550 | 50 | 73,4 |
| 12 | 600 | 50 | 77,6 |
| 13 | 650 | 45 | 81,4 |
| 14 | 700 | 45 | 85,3 |
| 15 | 750 | 40 | 88,7 |
| 16 | 800 | 33 | 91,5 |
| 17 | 850 | 30 | 94,2 |
| 18 | 900 | 25 | 96,4 |
| 19 | 950 | 20 | 98,0 |
| 20 | 1000 | 15 | 99,2 |
| 21 | 1050 | — | — |

Am Schluß der Versuchsreihe wurde jedesmal der Sand entfernt; es war notwendig, denselben gründlich mit kochendem Wasser zu reinigen und über dem Bunsenbrenner zu erhitzen, um eine Uebereinstimmung der Versuche zu erzielen. Sand, der bloß mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, besitzt ein bedeutend niedrigeres Adsorptionsvermögen.

Beim Filter Nr. 2 erwarteten wir abweichende Ergebnisse, jedoch war dies nicht der Fall. Die Menge des adsorbierten Ammoniaks erwies sich in erster Linie von der Wassermenge abhängig, die das Filter passiert hatte. Diese Schlußfolgerung wurde auch durch die Versuche mit dem sehr langsam filtrierenden Filter Nr. 3 bestätigt, bei welchen die Durchflußgeschwindigkeit 5 cm

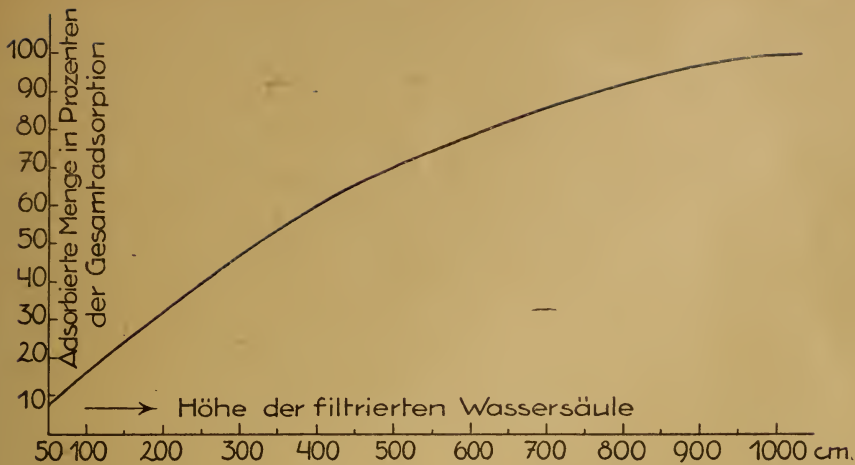


Fig. 1

pro Stunde betrug. Die Ergebnisse der ersten sechs Versuche sind in Tab. II dargestellt.

Tabelle II.

| Nummer der Filterprobe | Länge der abgelaufenen Wassersäule | Proz. Verminderung des Ammoniaks |
|------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 50 | 95 |
| 2 | 100 | 95 |
| 3 | 150 | 92 |
| 4 | 200 | 90 |
| 5 | 250 | 90 |
| 6 | 300 | 85 |

Obgleich in diesem Falle die Filtrationsgeschwindigkeit zehnmal geringer war als im Filter Nr. 1, war der erzielte Reinigungsgrad beinahe derselbe. Dies würde die Feststellung Prof. Dunbar's, daß Adsorption sehr rasch erfolgt, bestätigen. Frisch gereinigter Sand der gewöhnlichen Sandfilter würde daher während der ersten zwei bis drei Tage seiner Tätigkeit infolge der Adsorption an den Sandkörnchen eine gewisse Menge Ammoniak zurückhalten. Wir wissen aber, daß die im freien arbeitenden Sandfilter viele Tage hindurch im Stande sind, den NH_3 -Gehalt um 80 Proz. und noch mehr zu vermindern. Dem an der Oberfläche des Sandes sich ausbildenden Ueberzug tierischer und pflanzlicher Organismen muß daher das Vermögen zugeschrieben werden, die NH_3 -Adsorption weiter zu unterhalten. Um dies zu beweisen, wurde ein Filter, das seine Adsorptionsfähigkeit fast eingebüßt hatte, mit den Oberflächenorganismen eines offenen Filters geimpft und einige Tage feucht gehalten. Die ersten zehn untersuchten Filterproben adsorbierten im Mittel dann über 92 Proz. des Ammoniaks.

Adsorption des albuminoiden Ammoniaks unter Laboratoriumsbedingungen. Es sei zunächst daran erinnert, daß wie von Sir A. Houston (vgl. Reports of the Metropolitan Board, London) gezeigt wurde, die Menge von organischem Ammoniak beim bloßen Stehen des Wassers sich vermindert, so daß es nötig ist, die Beschaffenheit des Rohwassers vor Beginn des Filtrierens von Tag zu Tag zu kontrollieren. Nach verschiedenen Versuchen erwies es sich am besten, eine (ammoniakfreie) Harnstofflösung in destilliertem Wasser herzustellen, deren Konzentration so groß war, daß sie bei Zersetzung zwei Teile Ammoniak pro Million lieferte. Da es sich auch hier herausstellte, daß die Filtrationsgeschwindigkeit ziemlich belanglos ist, wurde das rasch filtrierende Filter Nr. 1 bei diesen Versuchen verwendet. Tab. III zeigt die Ergebnisse:

Tabelle III.

| Nummer der Probe | Durchgeflossene Wassersäule in cm | Proz. Verminderung des organ. Ammoniaks | Adsorbierte Menge in Proz. der Gesamtadsorption |
|------------------|-----------------------------------|---|---|
| 1 | 20 | 45 | 9,9 |
| 2 | 40 | 47 | 20,3 |
| 3 | 60 | 50 | 31,3 |
| 4 | 80 | 52 | 42,7 |
| 5 | 100 | 50 | 53,7 |
| 6 | 120 | 45 | 63,6 |
| 7 | 140 | 40 | 72,5 |
| 8 | 160 | 37 | 80,6 |
| 9 | 180 | 30 | 87,2 |
| 10 | 200 | 22 | 92,0 |
| 11 | 220 | 16 | 95,6 |
| 12 | 240 | 10 | 97,7 |
| 13 | 260 | — | — |

Es zeigte sich ganz allgemein, daß die Reduktion in den allerersten Proben nicht so ausgiebig ist wie in den unmittelbar auf sie folgenden; der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Sandkörner nach dem Trocknen sich nicht so leicht benetzen. Aus unserem Versuch geht hervor, daß ein Sandfilter von 1 qcm Querschnitt und 80 cm Höhe aus 240 ccm der Problelösung 36 Proz. des organischen Ammoniaks entfernt. Diese Menge enthält 0,48 mg organisches NH_3 , so daß 80 ccm Sand 0,173 mg oder 1 Kubikmeter 2,16 g organisches Ammoniak adsorbieren. Fig. 2 zeigt die der vierten Kolonne der Tab. III entsprechende Adsorptionskurve.

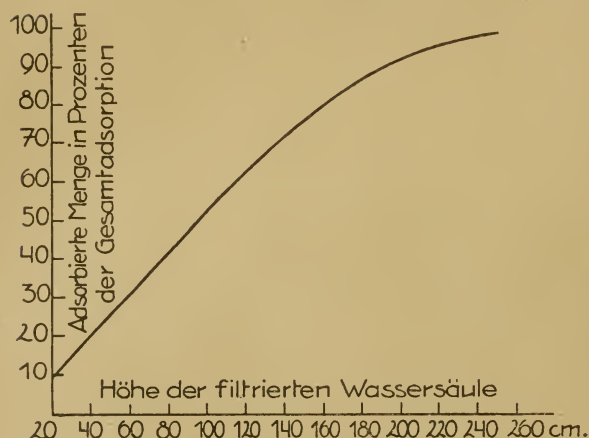


Fig. 2.

Der Tab. I könnte noch eine fünfte Kolonne beigelegt werden, welche das Adsorptionsvermögen des Sandes nach Durchlauf jeder Probe ausdrückt. Bezeichnen wir dieses zu Beginn mit 100, so erfolgt nach Durchgang der ersten Probe eine Verminderung auf 100 — 8, d. i. 92, nach der zweiten Probe auf 100 — 16, d. i. 84 usw. Die Menge des adsorbierten Ammoniaks sollte auch eine Beziehung zwischen dem Adsorptionsvermögen des Filters und der Konzentration des Gelösten enthalten. Infolge der anfänglich raschen Adsorption ist die Konzentration des Ammoniaks im filtrierenden Wasser

namentlich in den tieferen Schichten notwendigerweise sehr gering, so daß die durch den Sand adsorbierte Menge eine entsprechend beschränkte ist. Mit der Abnahme des Adsorptionsvermögens nimmt die Konzentration im filtrierenden Wasser wieder zu, welcher Umstand die Adsorption aber wieder fördert. In unserem speziellen Falle nahm der Quotient

die in jeder Einzelgarbe adsorbierte Menge
Adsorptionsvermögen des Sandes

von einem Mittelwerte von 0,09 in den ersten drei Proben ganz allmählich zu; er betrug in den nächsten drei Proben im Mittel 0,124, in den folgenden 0,144 und in den übrigen 0,23.

Aus diesen unter Laboratoriumsbedingungen durchgeführten Versuchen geht hervor, daß ein frisch hergestelltes Sandfilter imstande ist ganz beträchtliche Mengen Ammoniaks und auch gelöster organischer Substanzen zu adsorbieren. Diese Wirkung erfolgt sehr rasch. Sand, der nicht mehr fähig ist, gelöste Stoffe zu adsorbieren, muß sehr gründlich, am besten mit heißem Wasser gewaschen werden, bevor er zu weiteren Versuchen verwendet werden kann.

Wie Stalagmometermessungen zeigen (vgl. Wo. Ostwald, Praktikum der Kolloidchemie, 30), unterscheidet sich die Oberflächenspannung von Wasser, das ein Teil NH_3 auf eine Million oder noch größere Mengen enthält, nicht von der des reinen Wassers, so daß die Ammoniakretention nicht durch Anreicherung des NH_3 in den Wasserhäutchen auf Kosten der durchlaufenden Flüssigkeit erklärt werden kann. Tatsächlich stellt ja das Wasser im Filter nichts anderes als ein bewegtes Membransystem dar, das die Sandkörnchen umschließt und langsam nach abwärts gleitet. Der wahre Sitz der Adsorption sind die Sandteilchen, deren benetzte Oberfläche der inneren Oberfläche der Wassermembran einen Teil der gelösten Substanzen entzieht. Dasselbe gilt für gelösten Harnstoff, der gleichfalls die Oberflächenspannung des destillierten Wassers auch noch in viel höheren als hier angewandten Konzentrationen nicht merklich beeinflusst.

Das Verhalten von Baumwolle und Wolle zu substantiven Farbstoffen.

Von R. Haller (Großenhain).

(Eingegangen am 14. Mai 1921.)

Ich hatte seinerzeit Gelegenheit, auf das eigentümliche Verhalten des Kongorubins in färberischer Hinsicht hinzuweisen¹⁾; ich konnte die Ergebnisse der damaligen Untersuchungen dahingehend zusammenfassen, daß in den Lösungen des Kongorubins auf Zusatz von Elektrolyten sich zwei Phasen verschiedener Dispersität bilden, eine blaugefärbte, dann eine rotgefärbte; erstere bildet den Hauptanteil des gelösten Farbstoffes, letztere ist in geringerer Menge vorhanden. Aus der mit Elektrolyten versetzten Farbstofflösung ließen sich beide Anteile durch Ultrafiltration, durch Dialyse und dann durch fraktionierte Ausflockung trennen. Allerdings hat die weitere Untersuchung bestimmte, prinzipielle Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden isolierten Produkte festgestellt, welche es wahrscheinlich machen, daß nicht ausschließlich dispersoidchemische, sondern möglicherweise auch konstitutionschemische Einflüsse in Betracht kommen, ganz besonders dann, wenn Säuren auf die Kongorubinlösung einwirken. Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse hat man eine gewisse Vorsicht insofern walten zu lassen, als bei der Herstellung dieser Benzidinfarbstoffe nur allzuoft Gelegenheit geboten wird zur Bildung von Nebenprodukten; gerade beim Kongorubin wäre die sekundäre Bildung von Kongorot keineswegs ausgeschlossen. Die Untersuchung des durch fraktionierte Ausflockung erhaltenen roten Anteils hat allerdings ergeben, daß es sich für diesen Fall um Kongorot nicht handeln kann. Immerhin sind diese eigentümlichen Erscheinungen heute noch keineswegs soweit geklärt, daß einwandfreie Beurteilung möglich ist, und man tut jedenfalls gut, in der theoretischen Auswirkung all dieser Beobachtungen die nötige Vorsicht walten zu lassen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll nun sein, weiteres Material zu dem durch die Beobachtungen am Kongorubin eröffneten Kapitel beizubringen. Daß alle diejenigen Farbstoffe, welche in irgendeiner Weise durch rein physikalische Einflüsse ihre Nuance ändern, wir kennen ja hier verschiedene Produkte, welche auf der Faser durch Einwirkung von Wärme ihre Nuance verändern, die nicht bügelechten Farbstoffe, weiter diejenigen Farbstoffe, welche auf der Faser in feuchtem Zustande eine andere Nuance zeigen

als in trockenem Zustande, ein geeignetes Untersuchungsmaterial zur Aufklärung der uns interessierenden Verhältnisse abgeben, scheint uns gewiss. Noch bessere Aussichten eröffnen uns aber diejenigen Farbstoffe, welche beispielsweise vegetabilische und tierische Fasern in verschiedenen Nuancen färben. Gerade diese Substanzen müssen unser volles Interesse deshalb in Anspruch nehmen, weil die erhaltenen Resultate nicht allein den inneren Zustand ihrer Lösungen zu beleuchten imstande sein werden, sondern auch geeignet sind, die leider etwas vernachlässigte, oder besser gesagt allzu einseitig behandelte Frage der Theorie der Färbung tierischer Fasern auszubauen.

Ein Farbstoff nachgezeichneten Art ist das Diaminblau 3R der Farbenfabriken Cassella & Co., auf welchen Farbstoff schon Justin Müller aufmerksam machte, da er die eigentümliche Eigenschaft hat, Fasern vegetabilischen Ursprungs blau zu färben, Wolle jedoch unter denselben Verhältnissen korinthrot²⁾. Der Verfasser stellt dann ferner fest, daß die blaue Farbe der Baumwollfärbung im Exsikkator sukzessive in Korinthrot übergehe und führt diese Nuancenänderung auf eine Dehydrierung des Farbstoffes auf der Faser zurück. Wenn, sagt er weiter, viele, ja die meisten Farbstoffe beim Trocknen des nassen Färbegutes dieselbe Nuance beibehalten, so liegt das daran, daß die betreffenden Farbstoffe in hydriertem und dehydriertem Zustande dieselbe Nuance besitzen.

Abgesehen davon, daß der einwandfreie Nachweis der Hydrierung auf analytischem Wege nicht erbracht wurde, hat diese Annahme an sich etwas Gezwungenes, Unwahrscheinliches. Ich habe schon anlässlich meiner Untersuchungen über das färberische Verhalten des Kongorubins darauf hingewiesen, daß die Dispersoidchemie verschiedene solcher Erscheinungen aufzuweisen hat, deren Begründung in der Veränderung der Dispersität auf dem Substrate selbst zu suchen ist. Ich weise hier nochmals auf die allmählich fortschreitende Bläuung von Cassius'schem Goldpurpur hin, ebenso auf die Farbänderungen von kolloidem Gold und Silber, wie sie uns beim Trocknen und Quellen von Metallgelatineschichten entgegentreten. Wir haben ja außerdem gesehen,

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 27, 188 (1920).

²⁾ Referate des V. internationalen Kongresses f. ang. Chem. 1903, S. IV bis S. 43.

wie aus elektrolythaltigen Kongorubinlösungen gefärbte lose Baumwolle beim Trocknen die blaue Farbe in Rot verändert.

Es ist mir nun gelungen, am Diaminblau 3R Erscheinungen festzustellen, welche mit denen am Kongorubin gemachten außerordentliche Ähnlichkeit besitzen. Erinnern wir uns an das, was wir bei der Untersuchung der Kongorubinlösungen festgestellt haben, daß bei Zusatz von Elektrolyten sich zwei Phasen von verschiedener Dispersität bilden, einer solchen von niederer, blau gefärbter, und einer solchen von höherer Zerteilung von roter Farbe, so konnten wir nachweisen, daß das Diaminblau 3R in Lösung, schon ohne Zusatz von Elektrolyten eine solche Differenzierung zeigt. Unterwirft man nämlich die Lösung dieses Farbstoffes der Ultrafiltration, so resultiert ein rein korinthrotes Ultrafiltrat, während sich das Filter selbst rein blau färbt; der blaue Anteil niederer Dispersität wird also vom Filter vollkommen zurückgehalten.

Die ultramikroskopische Untersuchung ergibt, daß auch das Diaminblau 3R sich in Lösung in demselben Zustand befindet, wie die größte Anzahl der übrigen substantiven Farbstoffe. Man beobachtet neben Submikronen mittleren Dispersitätsgrades in verhältnismäßig bedeutender Konzentration, einen intensiv bläulich leuchtenden Kegel, hervorgerufen durch Teilchen des Farbstoffes, welche sich in jenseits der ultramikroskopisch noch auflösbaren Dispersität befinden.

Eigentümlich und in geradem Gegensatz zum Verhalten des Kongorubins ist die Wirkung eines Zusatzes von NaCl zur Lösung des Farbstoffes. Derselbe ruft eine Aenderung der Nuance von Violett nach Rubinrot hervor. Trotzdem findet man, daß Baumwolle in Diaminblau 3R mit und ohne Zusatz von NaCl gefärbt, dieselbe Nuance, ein Blauviolett ergibt. Filtrierpapier in diesen Lösungen gefärbt zeigt schon einen etwas größeren Unterschied; ohne NaCl erhält man ein reines Blau, mit NaCl mehr eine rotviolette Färbung. Beide geben aber in reinem Wasser den Farbstoff in geringen Mengen wieder ab, und zwar blutet die Färbung rubinrot.

Zweifellos haben wir hier ungefähr dasselbe wie beim Kongorubin; die Färbung in der niederen Dispersität ist blau und ist Baumwolle vorzüglich geeignet, als Adsorbent, gerade für diese Dispersität zu fungieren.

Verfolgt man jedoch den Färbevorgang genauer, so wird man zunächst, ich verwende vorerst Färbebäder ohne jeden Elektrolytzusatz, feststellen können, daß die Lösung beim Er-

hitzen in der Durchsicht unbedingt rubinrot gefärbt ist. Lose Baumwolle in einer solchen Lösung gefärbt, dann mit kochendem Wasser ausgewaschen, behält auch tatsächlich eine rubinrote Färbung, welche erst beim Auswaschen in kaltem Wasser in die blauviolette übergeht. Es kann daher dieser Nuancenwechsel kaum, wie Justin Müller annimmt, in einer Hydratisierung oder einer Dehydratisierung seine Ursache haben, da ja in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Wasser operiert wurde. Es ist aber bemerkenswert, im Gegensatz zu der sich vollkommen analog verhaltenden Färbung loser Baumwolle in Kongorubin, daß in unserem Falle die einmal blaue Färbung durch Kochen in Wasser nicht wieder in Rubinrot umschlägt.

Eine weitere Beobachtung, welche für die Anwesenheit von zwei Phasen verschiedener Dispersität in der Lösung des genannten Farbstoffes spricht, ist, daß man durch Schütteln derselben mit BaSO_4 und Absetzenlassen einen blauen Bodensatz und eine rotgefärbte überstehende Lösung erhält. Auch hier wieder dieselbe Erscheinung wie beim Kongorubin, Adsorption der Phase niederer Zerteilung, in der Lösung bleibt die Phase höherer Zerteilung zurück.

Wir finden also hier zunächst außerordentliche Uebereinstimmungen im Verhalten des Kongorubins und dem des Diaminblau 3R. Wenn auch bei ersterem Farbstoff die Ursache der so charakteristischen Farbumschläge nicht völlig eindeutig erkannt ist, so viel ist jedoch sicher, daß dispersoidchemische Vorgänge recht stark daran beteiligt sind, so müssen wir für das Diaminblau 3R auf Grund der frappanten Ähnlichkeit im Verhalten zu analogen Schlußfolgerungen gelangen.

Ich habe nun gleich eingangs erwähnt, daß, während Baumwolle in Diaminblau 3R blau gefärbt wird, Wolle darin eine rote Färbung annimmt; ganz dasselbe beobachten wir wiederum beim Kongorubin. Baumwolle und Wolle gemeinsam in der mit etwas NaCl versetzten Kongorubinlösung haltend gefärbt und dann ausgewaschen, zeigen voneinander vollkommen abweichende Färbungen. Die Baumwolle, in losem Zustande angewendet³⁾, zeigt sich nach dem Auswaschen dunkel blauviolett, die Wolle rein rubinrot gefärbt.

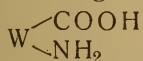
Es sei an dieser Stelle noch aufmerksam gemacht, daß lose Baumwolle sich in sehr verdünnten Lösungen von Kongorubin rot anfärbt

³⁾ Koll.-Zeitschr. 27 (1920), 189—190.

und daß diese Färbung durch Auswaschen nicht verändert wird. Es stimmt dies völlig mit den Beobachtungen Ostwald's überein, daß Kongorubinlösungen, welche mit Elektrolyten von rot in Blau verändert worden waren, durch Eingießen in viel Wasser durch Uebergang von der niederen in die höhere Dispersität wieder rote Lösungen geben.

Dies ist also wiederum eine auffallende Uebereinstimmung im Verhalten beider Farbstoffe zu vegetabilischen Fasern einerseits und tierischen andererseits. Aus den früheren Untersuchungen über das Kongorubin wissen wir, daß der Umschlag von Blau auf Zusatz von Neutralsalzen nur eine Folge der durch den Elektrolytzusatz ausgelösten partiellen Dispersitätsänderung ist. Beim Diaminblau 3 R braucht dieser Anstoß gar nicht erst gegeben zu werden, die beiden Phasen verschiedener Dispersität sind schon in der elektrolytfreien Lösung des Farbstoffes vorhanden. Wir stehen also in beiden Fällen vor der Tatsache, daß sich die Baumwolle in der Farbe der niedrig dispersen Phase färbt, Wolle aber in derjenigen höherer Dispersität.

Diese Erkenntnis läßt uns aber auch die Färbung der Wolle in einem ganz anderen Licht erscheinen, als wir es bis jetzt zu sehen gewohnt waren. Bis zum heutigen Tage hat man die Färbung der Wolle noch ziemlich allgemein als eine chemische Verbindung zwischen Wollsubstanz und Farbstoff betrachtet, indem man sich auf die in der Wolle angeblich vorhandenen Gruppen NH_2 und COOH stützte, welche mit den Farbstoffen in der einen oder anderen Weise reagieren sollten. Man nahm also an, daß laut der allgemeinen Formel



für Wolle, dieselbe als Amidosäure zu betrachten sei. Man wollte sogar die Wolle diazotiert und mit Phenolen gekuppelt haben, obwohl dann später von verschiedener Seite eine solche Möglichkeit angezweifelt wurde, insbesondere hat Pelet Jolivet Untersuchungen angestellt, deren Resultate das Vorhandensein aktiver NH_2 -Gruppen in der Wolle außerordentlich in Frage stellen⁴⁾.

Im Verfolgen der Konsequenzen dieser Annahmen stößt man nun auf weitere Widersprüche. Versucht man z. B. Wolle in einer kolloiden Kongorotsäurelösung zu färben, so wird man kaum eine blaßblaue Färbung er-

halten, was um so befremdender wirkt, als bekanntlich diese blaue Kongorotsäure auch durch die geringsten Spuren der schwächsten Basen durch Umschlag in Rot reagiert. Ebensowenig scheint die in der Wolle angenommene COOH -Gruppe auf Kongorotlösung zu wirken, denn die Faser färbt sich in derselben rein rot. Vergleichen wir damit das Verhalten gewisser Amidosäuren, der Anthranilsäure



und des Glykokolls:



welche beiden Körper Amidosäuren von ähnlichem Aufbau, wie er in der Wollsubstanz angenommen wird, darstellen, so werden wir außerordentliche Verschiedenheiten voneinander einerseits und von Wolle andererseits feststellen. Eine Lösung von Anthranilsäure z. B. läßt eine Kongorotlösung sofort in Blau umschlagen; hier überwiegt also der saure Charakter den basischen. Beim Glykokoll wieder vermag die Karboxylgruppe das Rot des Kongorots nicht in Blau umschlagen zu lassen, während die kolloide Kongorotsäurelösung durch die Lösung dieses Körpers, wenn auch nicht völlig in das ursprüngliche klare Rot, so doch in Braunrot verändert wird. Der basische Charakter ist also hier entschieden vorherrschend. Wolle vermag also weder das eine noch das andere. Schon Rötheli⁵⁾ hatte sich in ähnlicher Weise durch Analogieschluß über das Verhalten der Wolle Farbstoffen gegenüber orientieren wollen. Er suchte Salze von Amidosäuren mit Farbbasen zu bilden, z. B. amidoessigsäures Neurosanilin, das Tyrosinsalz des Neurosanilins und amidostearinsäures Neurosanilin. Dann stellte er andererseits Salze der Farbsäuren mit organischen Basen her, z. B. Naphtholgelb S-Anilinsalz, Naphtholgelb S-Benzidinsalz, Benzopurpurin-Anilin und ähnliche. Er erhielt allerdings durchweg positive Resultate, so daß er sich berechtigt glaubte, anzunehmen, daß auch die tierische Faser in derselben Weise reagiere. Voraussetzung war auch hier die Anwesenheit saurer und basischer Gruppen in der Wollsubstanz.

Auch H. Suida ist denselben Weg gegangen, hat aber die verschiedenen Substanzen, welche als Spaltungsprodukte der Wolle bekannt sind, untersucht und an ihrem Verhalten Farbstoffen gegenüber geschlossen, daß auch die Wolle selbst in derselben Weise reagieren müsse.

⁴⁾ Theorie des Färbeprozesses (1910), 166.

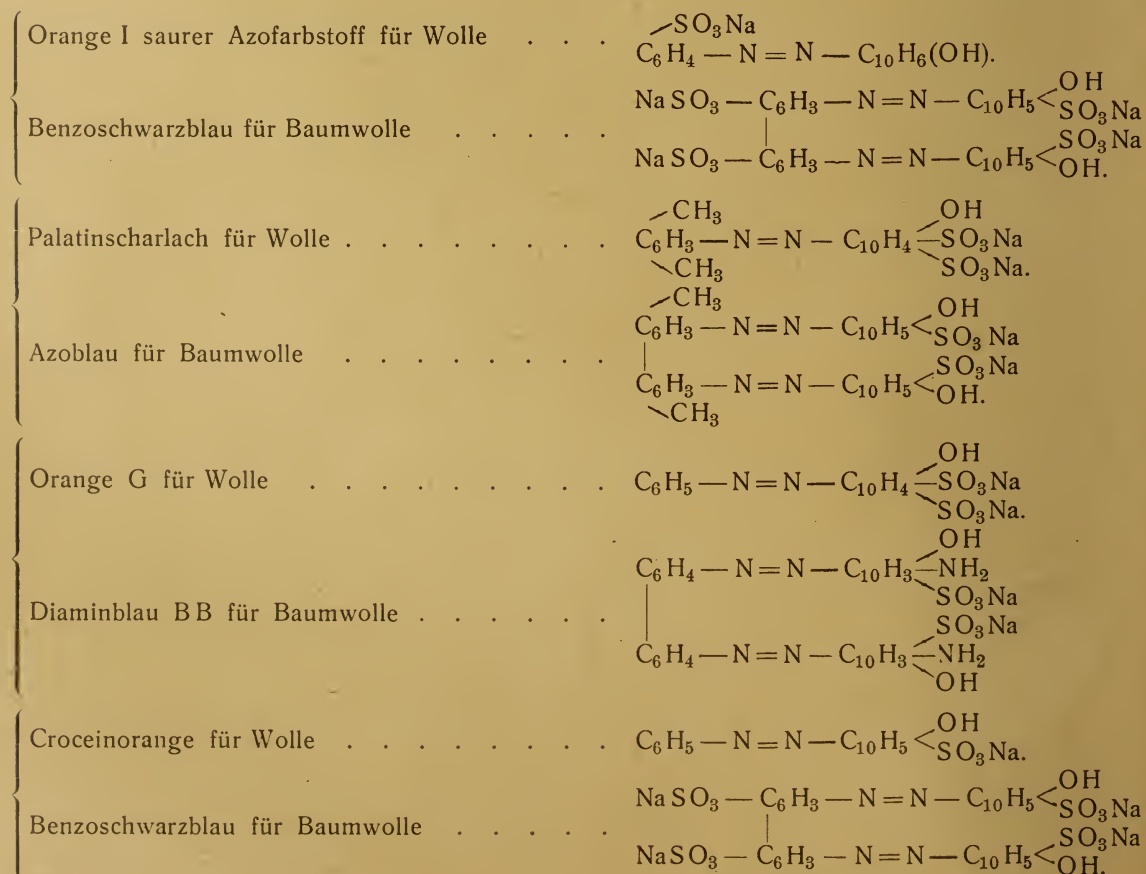
⁵⁾ Rötheli, Dissertation (Zürich 1898), 77.

Diese Art der Schlußfolgerung ist aber entschieden irreführend. Es ist gar nicht gesagt, daß, weil zufällig das Leucin, das Tyrosin, das Glykokoll als Spaltungsprodukte von Albuminoiden infolge ihres chemischen Aufbaues in bestimmter Weise mit Farbstoffen reagieren, die Ausgangssubstanz dieselben chemischen aktiven Gruppen enthalten müsse. Abgesehen davon ist damals keineswegs eindeutig der molekulare Zusammentritt der genannten Spaltungsprodukte mit den Farbstoffen nachgewiesen worden, wie er für die Annahme einer chemischen Verbindung Bedingung ist. Dasselbe gilt für die Versuche Knecht's mit reiner Lanuginsäure.

Das Verhalten des Diaminblau 3R Baumwolle und Wolle gegenüber führt nun auf einen anderen Weg zur Erkenntnis dieser verwickelten Vorgänge. Wir sehen sowohl im Kongorubin, wie auch im Diaminblau 3R, daß die Baumwolle vorzugsweise Affinität zu den Anteilen niederer Dispersität der Farbstoffe hat, sich daher in der dieser eigentümlichen Farbe, blau färbt. Andererseits sehen wir, daß die

Wolle unter denselben Versuchsbedingungen eine rote Färbung annimmt, welche wiederum dem Anteil höherer Dispersität zukommt. Daß die Färbung der Baumwolle selbst ein Adsorptionsvorgang ist, scheint mir nach den bisherigen, so überaus zahlreichen Untersuchungsergebnissen in dieser Richtung außer allem Zweifel zu stehen. Warum soll sich denn da die Wolle, deren Charakter als Amidosäure nach den neuesten Ergebnissen doch mindestens in Zweifel gezogen werden darf, anders verhalten?

Wir wissen, daß die für die Wolle geeigneten Farbstoffe die sauren Farbstoffe sind. Im Prinzip ist der Aufbau derselben völlig analog den substantiven Baumwollfarbstoffen. Es sind Azokörper, deren Benzol- oder Naphthalinreste saure oder basische Gruppen, oft auch Methoxyl oder Äthoxylgruppen enthalten. Genau dasselbe haben wir bei den meisten sich vom Benzidin ableitenden substantiven Farbstoffen. Sehr oft finden wir Vertreter der letzteren, welche nichts anderes sind, als gewissermaßen verdoppelte saure Farbstoffe:



Die Beispiele ließen sich noch vielfach vermehren.

Nun haben wir aber zwischen sauren Farbstoffen und den Benzidinfarbstoffen dispersoid-chemisch gesprochen, prinzipielle Unterschiede. Ultramikroskopisch zeigen erstere beinahe ausnahmslos außerordentlich hohe Dispersität; bei sehr vielen finden wir ein optisch leeres Gesichtsfeld, bei anderen wieder deutet ein leuchtender Lichtkegel auf Teilchen hin, welche sich in den Grenzgebieten der ultramikroskopischen Auflösbarkeit bewegen. Im Gegensatz dazu ist das Bild, das der Benzidinfarbstoff unter dem Ultramikroskop zeigt, ein wesentlich anderes. In den meisten Fällen werden wir neben einem größeren oder geringeren Anteil in submikroskopischer Größe auch einen leuchtenden Kegel finden als weiteren amikronischen Anteil der in Lösung befindlichen Farbstoffteilchen. Im Einklang damit steht die Dialysierbarkeit der sauren und substantiven Farbstoffe; erstere dialysieren rasch und in bedeutenden Mengen, letztere nur sehr langsam und unvollkommen oder gar nicht. Wir sehen also, daß die sauren Farbstoffe schon infolge des geringeren Molekularvolumens in Lösung viel höhere Dispersität aufweisen als die substantiven Farbstoffe, deren Molekulargröße annähernd den doppelten Wert aufweist. Erinnern wir uns nun wieder an die Färbung von Wolle und Baumwolle in Kongorubin, beziehungsweise Diaminblau 3R, so können wir unmöglich die Tatsache unbeachtet lassen, daß die Wolle auffallende Affinität zu Farbstoffen oder Farbstoffanteilen nur höherer Dispersität besitzt, während Baumwolle als Adsorbent nur für Teilchen entsprechend niedriger Dispersität in Betracht kommt. Wir haben also nach alledem keinerlei Ursache für das Entstehen einer Wollfärbung mit sauren Farbstoffen andere Ursachen verantwortlich zu machen, als sie für substantive Farbstoffe und Baumwolle erkannt worden sind. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Färbung auf Wolle mit sauren Farbstoffen auf der Bildung eines Adsorptionskomplexes beruht. Selbstredend gehört zur endgültigen Feststellung dieser Annahme, daß eingehende Untersuchungen den Charakter der Wollfärbung als Adsorptionsverbindung feststellen. Wertvolle Beiträge haben viele Versuche Pelet-Jolivet's geliefert und hat er schon mit ziemlicher Sicherheit die Art der Farbverbindung mit Wolle als Adsorptionsverbindung erkannt⁶⁾. Auch Rötheli charak-

terisiert die substantive Färbung der Wolle als ein Gemisch von chemischer Verbindung mit mechanisch adsorbiertem Farbstoff. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete werden zweifellos binnen Kurzem die so nötige Aufklärung veranlassen.

Betrachtet man die Wollfärbung von diesen Gesichtspunkten aus, so wird uns die von Ed. Justin-Mueller beobachtete Erscheinung klar, daß in Albumin präparierte Baumwolle sich trotzdem nicht in der Farbe der Wolle rot färbt, sondern blau, wie wenn mit der Baumwolle nichts geschehen wäre. Betrachtet man die Wollfärbung als chemische Verbindung zwischen einem Albuminoid und dem Farbstoff, dann allerdings muß man vom Resultat des Versuches überrascht sein. Nimmt man aber auch hier die Bildung einer Adsorptionsverbindung als Grundlage für die Färbung, dann läßt sich diese Erscheinung vollkommen zwanglos erklären. Wir wissen, daß bei der Bildung von Adsorptionsverbindungen die feinere Struktur der Adsorbenten, bei Textilfasern aber auch deren Quellungsfähigkeit eine außerordentliche Rolle spielt. Durch die Präparation der Baumwolle in Albumin wird nun aber die Struktur der Faser keineswegs verändert, so daß tatsächlich auch kein Grund vorhanden ist, daß sie sich mit dieser Präparation färberisch anders verhalten sollte als ohne dieselbe.

Aber es eröffnet sich uns nach all dem Vorausgegangenen eine weitere, aussichtsreiche Perspektive. Wenn für jeden Faserstoff eine spezifische Dispersität des Farbstoffes in Lösung erforderlich ist, zum Zustandekommen eines optimalen Färbefeffektes, wie ich dies übrigens für die Baumwolle schon des öfteren hervorgehoben habe, so liegt die Möglichkeit außerordentlich nahe, durch gewisse Zusätze zum Färbegut die Farbstoffe in ihrer Dispersität derartig zu beeinflussen, daß sie jedes Färbegut zu färben vermögen. Es sollte also auch gelingen, saure Farbstoffe in bezug auf ihre Zerteilung derart zu beeinflussen, daß sie zu vollwertigen substantiven Baumwollfarbstoffen werden. Daß im allgemeinen substantive Baumwollfarbstoffe auch brauchbare Wollfarbstoffe sind, ist leicht einzusehen, nachdem wir ja wissen, daß die Teilchen der substantiven Farbstoffe in Lösung in sehr verschiedener Dispersität vorhanden sind. Die Unterschiede im Aufbau von Baumwoll- und Wollfarbstoffen sind meiner Ansicht nach in den allermeisten Fällen zu gering, als daß sich eine solche Verschiedenheit im Verhalten tierischer und vegetabilischer

⁶⁾ L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses (Dresden 1910).

Fasern gegenüber mit chemischen Argumenten allein begründen ließe. Wenn wir erst so weit sind, die Dispersität von Körpern in Lösung

nach Belieben variieren zu können, so wird auch der Tag nicht mehr fern sein, an dem wir Baumwolle mit Kristallponceau färben werden.

Zur Kenntnis der Kautschukquellung in verschiedenen Flüssigkeiten.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

1. Bekanntlich quillt Kautschuk in verschiedenen Flüssigkeiten zu sehr verschiedenem Betrage. Irgend ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Quellbarkeit und anderen Eigenschaften der betreffenden Quellflüssigkeiten ist zur Zeit nicht bekannt. E. Posnjak¹⁾, dem wir eine eingehende neuere Studie über die Quellung von Kautschuk verdanken, sagt z. B. „Es wurde vergeblich nach anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten gesucht, bei denen sie sich in ähnlicher Folge (wie bei der Quellung) aneinander reihen“. Die weitere Bemerkung: „Am wahrscheinlichsten ist wohl ein Parallelismus mit ihrer Lösefähigkeit für Stoffe, die dem Kautschuk verwandt sind, etwa Isopren, Limonen u. a. m.“, hilft nicht erheblich weiter, da quantitative Versuche über die Löslichkeit der genannten Stoffe in Kautschukquellungsmitteln nicht vorliegen. Von F. Kirchhof²⁾ ist weiterhin ein Zusammenhang zwischen Quellbarkeit und spezifischem Gewicht des Quellungsmittels gesucht, aber nur in sehr beschränktem Maße aufgefunden worden. Schließlich sei noch die Ansicht von G. Flusin³⁾ erwähnt, gemäß der zwischen Quellungsintensität und osmotischem Druck z. B. von Alkohol gegenüber einer Kautschukmembran ein enger Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang weist wohl auf die Rolle der Quellung der Membran bei der Osmose hin, ist aber umgekehrt natürlich nicht geeignet zur Aufklärung der Frage zu dienen, warum in verschiedenen Flüssigkeiten Quellung und Osmose verschieden sind.

Dem Verfasser ist nun seit Jahren, in der Tat gleich nach dem Bekanntwerden der Untersuchungen Posnjaks (1912) eine Beziehung aufgefallen, die immerhin einen halb quantitativen Zusammenhang zwischen Quellungsintensität und einer streng definierbaren physikalisch-chemischen Eigenschaft ergibt. Es sollte dieser Zusammenhang zunächst einmal eingehen-

der experimentell geprüft werden, bevor der Verfasser die Fachgenossen auf ihn aufmerksam machen wollte. Die in des Verfassers „Kl. Praktikum der Kolloidchemie“ (1920), S. 85 beschriebenen „Fadenmethode“ zur schnellen Bestimmung des maximalen Quellungsvermögens von Kautschukfäden, war zu diesem Zwecke zunächst erdacht worden. Äußere Umstände veranlassen indessen schon jetzt einen kurzen Hinweis auf diese Angelegenheit und die Mitteilung einiger freilich noch ungenauer Tabellen und Kurven.

Die fragliche Eigenschaft, welche mit der Quellungsintensität eng verknüpft zu sein scheint, ist die Dielektrizitätskonstante (D. E. K.) der Quellungsmittel⁴⁾. Bekanntlich quillt Kautschuk nur minimal im Wasser oder in den niedrigen Alkoholen mit hohen Dielektrizitätskonstanten, stark jedoch in Aether, Benzol usw. mit niedrigen D. E. K.-Werten. Die Einteilung G. Flusin's in „aktive“ und „inaktive“ Quellflüssigkeiten entspricht gleichzeitig einer Einteilung derselben in solche mit niedriger und solche mit hoher D. E. K. Ebenso wenig wie indessen hohe und niedrige D. E. K.-Werte scharf von einander unterschieden werden können, ebenso wenig ist auch diese Einteilung Flusin's scharf durchführbar; Aethylazetat oder Azeton mit mittleren Dielektrizitätskonstanten zeigen auch mittlere Quellungsintensitäten.

Versucht man nun diese Beziehung an dem bisher veröffentlichten Versuchsmaterial etwas näher quantitativ zu prüfen, so treten erhebliche

⁴⁾ Siehe bereits Kleines Praktikum, 1. Aufl. 1920, 90. Ferner Koll.-Zeitschr. 12, 214 (1913), Anmerk. 2. Anknüpfend an die Beziehungen zwischen elektrischer Ladung und Hydratation bei Eiweiß heißt es da: „Es wäre von großem Interesse zu sehen, wie weit ein solcher Parallelismus auch in nicht oder schwach ionisierenden Mitteln z. B. also bei Zellulose- und Kautschukorganosolen vorhanden ist. Hier wäre zunächst ein Vergleich zwischen den Dielektrizitätskonstanten und der „Löse- oder Quellfähigkeit“, sodann aber ein solcher zwischen den Viskositäten gleichkonzentrierter Sole mit verschiedenen Dispersionsmitteln anzustellen usw.“

¹⁾ E. Posnjaki, Koll.-Beih. 3, 453 (1912).

²⁾ F. Kirchhof, Koll.-Beih. 6, 1 (1914).

³⁾ G. Flusin, Ann. Chim. Phys. (8) 13, 488 (1908).

Schwierigkeiten auf. Je nach Material und Methode variieren sogar die Reihenfolgen der Quellflüssigkeiten bei den verschiedenen Autoren. Je nach Anwendung von kompensierenden Drucken beim Quellungsvorgang oder bei „freier“ Quellung möglichst dünnwandiger Kautschukfolien, je nach Kennzeichnung der Quellungsintensität durch Quellungsdrucke (E. Posnjak), Quellungsvolumina (G. Flusin), Quellungsgewichte (E. Kirchhof) usw. erhält man natürlich verschiedene Maßzahlen, die durchaus nicht proportional oder symmetrisch zueinander verlaufen müssen. Hinzu kommen noch die Einflüsse, welche das Quellungsmittel auf die anderen im Rohkautschuk und erst recht im Vulkanisat enthaltenen Stoffe ausübt. So ist insbesondere an die Löslichkeit der Kautschukharze, des Schwefels usw. in den Quellungsmitteln zu denken, ein Faktor, der einerseits je nach der Flüssigkeit stark variieren, andererseits aber durch verschieden starke Lockerung des Kautschuks auch die Quellbarkeit verschieden beeinflussen wird. Für die geplanten genaueren Versuche sollte daher zunächst ein möglichst weitgehend entharzter Kautschuk verwendet werden. Da es nun weiterhin fraglich war, ob man derartig behandelten Kautschuk in Fäden ausziehen kann, waren Versuche geplant, möglichst fein zerkleinerten entharzten Rohkautschuk nach der sog. volumetrischen Methode auf sein Quellvermögen zu untersuchen. Als genauestes Verfahren erschien schließlich die Viskosimetrie derartig reiner Kautschukpräparate in verschiedenen Lösungsmitteln. Denn nach dem vom Verfasser 1906 hervorgehobenen, in der Folge oft bestätigten engen, zuweilen quantitativen Zusammenhang zwischen Viskosität und Quellbarkeit mußten viskosimetrische Versuche die fragliche Beziehung besonders deutlich ergeben.

Zu den experimentellen Schwierigkeiten der Quellversuche kommt aber hinzu die Ungenauigkeit vieler der hier benötigten Werte für die Dielektrizitätskonstanten. Schon P. Walden⁵⁾ weist darauf hin, daß die in der Literatur gegebenen Werte der D. E. K. z. B. für Äthylalkohol zwischen 24,3 und 27,4, für Äzeton zwischen 17 und 25, für Nitrobenzol zwischen 32,2 und 37,8 usw. variieren. Die große Ungenauigkeit, welche diese Unbestimmtheit der D. E. K.-Werte namentlich in quantitative Vergleiche hineinbringt, ist einleuchtend. In vorliegender Arbeit sind die von P. Walden loc.

cit. benutzten Zahlen, meist auch nur abgerundet, verwendet worden.

2. Im Folgenden soll zunächst gezeigt werden, in welcher Weise das Quellungsmaximum bei freier Quellung von schwach vulkanisierten Kautschukmembranen, definiert als die von 100 g Kautschuk in 24 Stunden aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Kubikzentimetern, mit der D. E. K. des Quellungsmittels zusammenhängt. Es sind dies die Zahlen von G. Flusin, die hier zunächst bearbeitet werden sollen. Sie eignen sich auch darum für den vorliegenden Zweck am besten, weil sie die größte Zahl und die größte Mannigfaltigkeit von Quellungsmitteln umfassen, die anscheinend bisher untersucht wurde. Die Quellungsmaxima variieren von 0,5—964, die Werte der D. E. K. von 81—2,3. Freilich sind auch diese Messungen noch reichlich ungenau und vor allen Dingen fehlt eine genaue chemische Kennzeichnung der Quellflüssigkeiten. Stoffe wie Terpentinöl oder Petroleum haben offenbar je nach dem Reinigungsgrad sehr verschiedene D. E. K. und in einigen Fällen z. B. beim „Nitrobenzol“ oder „96prozentigen Alkohol“ kann man mit großer Sicherheit schließen, daß im ersteren Falle eine Verunreinigung etwa mit Benzol, im zweiten eine solche mit Wasser vorgekommen sein wird. Für einige Flüssigkeiten hat der Verfasser auch keine D. E. K.-Werte finden können.

Fig. 1 und Spalte 2 und 3 in beistehender Tab. I geben den Zusammenhang zwischen Quellungsmaximum und D. E. K. von 15 der von G. Flusin untersuchten 19 Flüssigkeiten. Man findet, daß durchschnittlich das Quellungsmaximum abnimmt, je höher die D. E. K. ist. Von Ausnahmen ist insbesondere Chloroform zu nennen, das entsprechend seiner mittleren D. E. K. ein viel zu hohes Quellungsvermögen zeigt. Hierzu ist zu bedenken, wie außerordentlich leicht Chloroform sich namentlich im Licht zersetzt. Desgleichen sei an die harzlösenden Eigenschaften desselben erinnert.

Ein zu geringes Quellungsvermögen entsprechend ihrer D. E. K. weisen umgekehrt Amylalkohol und „96prozentiger Alkohol“ auf. Daß hier Verunreinigungen im ersteren Falle von niedrigen Alkoholen, in letzterem Falle von Wasser die Differenz erklären könnten, ist einleuchtend.

Aus Fig. 1 ist weiterhin ersichtlich, wie überaus empfindlich das Quellungsvermögen schon auf kleine Änderungen der D. E. K. infolge geringfügiger Verunreinigungen reagieren muß,

⁵⁾ P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 433 (1908); 70, 602 (1910); daselbst weitere Literatur.

Tabelle I.

Quellungsvermögen von Kautschuk und Dielektrizitätskonstante.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|----------|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------------------|
| Quellungsmittel | Q_{24} | D | $\sqrt[2.16]{Q} \cdot D = K_1$ | $\sqrt[2.16]{Q} \cdot D = K_2$ | $\sqrt[2.16]{Q} \cdot D = K_3$ | Fehler | Fehler- quadrat |
| 1. Chloroform | 964 | 5,1 | (159) | (47) | (123) | — | — |
| 2. Schwefelkohlenstoff | 811 | 2,6 | 74 | 24 | 58 | + 8 | 64 |
| 3. Toluol | 740 | 2,3 | 63 | 21 | 49 | — 1 | 1 |
| 4. Xylol | 635 | 2,5 | 63 | 22 | 50 | 0 | 0 |
| 5. Benzol | 586 | 2,3 | 56 | 19 | 44 | — 6 | 36 |
| 6. Terpentin | 552 | 2,3 | 54 | 19 | 43 | — 7 | 49 |
| 7. Aether | 343 | 4,5 | 83 | 32 | 67 | + 17 | 289 |
| 8. Äthylazetat | 33 | 6,1 | 35 | 25 | 31 | — 19 | 361 |
| 9. Azeton | 15 | 21 | 65 | 52 | 74 | + 24 | 576 |
| 10. Essigsäure | 12 | 21 | 73 | 48 | 66 | + 16 | 256 |
| 11. Amylalkohol | 8,5 | 16 | 47 | 41 | 43 | — 7 | 49 |
| 12. Äthylalkohol | 2,5 | 26 | 41 | 35 | 40 | — 10 | 100 |
| 13. Methylalkohol | 2,0 | 32 | 45 | 40 | 44 | — 6 | 36 |
| 14. 96 proz. Äthylalkohol | 1,1 | 28 | 29 | 31 | 29 | — 21 | 484 |
| 15. Wasser | 0,5 | 81 | 58 | 64 | 59 | + 9 | 81 |
| Mittel = 50 $\Sigma (+)^2 = 1266 \sim \Sigma (-)^2 = 1116$ | | | | | | | |

besonders bei Flüssigkeiten von an sich kleiner D, E. K.

3. Versucht man diesen Zusammenhang quantitativ darzustellen, so ergibt sich in erster Annäherung eine Gleichung der allgemeinen Form

$$\sqrt[n]{Q} \cdot D = K, \quad (1)$$

wobei n zwischen 2 und 3 liegt. Die n -te Wurzel aus dem Quellungsvermögen ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des Quellungsmittels. Graphisch kann man das Zutreffen dieser Beziehung prüfen durch folgende Umformung

$$\frac{1}{n} \log Q + \log D = \log K \quad (2)$$

und Eintragung der $\log Q$ -Werte gegen die $\log D$ -Werte im rechtwinkligen Koordinatennetz. Da Gleichung (2) linear ist, müssen die Schnittpunkte der $\log Q$ - und $\log D$ -Werte auf einer Geraden liegen, welche die $\log D$ -Achse in einem

Winkel schneidet, dessen $\tan = \frac{1}{n}$ ist.

Fig. 2 zeigt diese Prüfung. Der eingeklammerte Punkt stellt den völlig herausfallenden Chloroformwert dar. Man sieht, wie trotz großer Abweichungen im einzelnen die Punkte sich ungefähr um die hindurchgelegte Gerade anordnen. Wie weitgehend „zufällig“ die Abweichungen sind, wird aus dem folgenden hervorgehen.

Der Wert $\frac{1}{n}$ ergibt sich

in erster Annäherung zu 2, genauer zu 2,16. In erster Annäherung ist also die Qua-

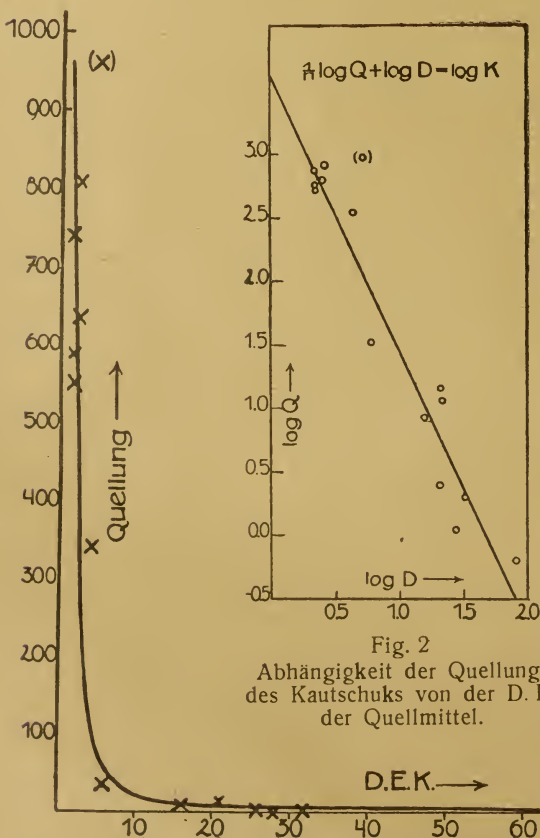


Fig. 1

dratwurzel des Quellungsvermögens (in der oben definierten Form) der D. E. K. umgekehrt proportional.

Tab. I erhält nun in den Spalten 4 bis 6 Konstantenwerte, die jeweils mit einem Werte von $n=2$, $n=3$ und n (graphisch) = 2,16 berechnet wurden. Bei $n=2$ zeigen die K-Werte einen schwach fallenden, bei $n=3$ einen steigenden Gang. Bei $n=2,16$ sind die Schwankungen zwar immer noch sehr stark, in keiner Weise läßt sich jedoch ein Gang feststellen. Das Mittel des K_3 -Wertes beträgt 50, wobei der Wert für Chloroform nicht mitberücksichtigt ist.

Angesichts der starken Schwankungen um den Mittelwert erscheint es von Wichtigkeit, etwas schärfer zu prüfen, ob es sich hier wirklich um „zufällige“, durch die notorisch großen Versuchsfehler bedingte Schwankungen oder vielleicht doch um irgendeine systematische Abweichung der Beobachtung von der Rechnung handelt. Hierzu kann man das bekannte Gesetz für „rein zufällige“ Schwankungen benutzen, demzufolge im idealen Falle die Summe der positiven Fehlerquadrate gleich der Summe der negativen Fehlerquadrate sein soll. Die entsprechenden Zahlen (abgerundet) finden sich in Tab. I, Spalte 7 und 8. Die Rechnung ergibt $\Sigma(+)^2 = 1266$ $\Sigma(-)^2 = 1116$.

Eine völlige Gleichheit der Fehlersummen wie im idealen Falle ist natürlich nicht zu erwarten; die Uebereinstimmung ist aber genügend groß, um zu zeigen, daß die Abweichungen der Punkte von der Geraden in der Tat weitgehend „zufällig“ sind und nicht von einer Ungültigkeit der aufgestellten analytischen Beziehung herühren.

4. Wie anfangs erwähnt, ist das vorliegende Versuchsmaterial für eine weitere Prüfung der aufgestellten Beziehung in vieler Hinsicht unzureichend. Hier soll nur noch eine Tabelle wiedergegeben werden, welche die Versuchsergebnisse E. Posnjak's (loc. cit.) enthält, soweit für die untersuchten Quellungsmittel D. E. K.-Werte bekannt sind. Es handelt sich dabei um die Quellung von Rohkautschukblättern. Die Maßzahlen für die Quellungsstärke, die sog. Quellungskonstanten P_1 , sind die Werte für die Zahlenkonstante K der Gleichung

$$P = K \cdot c^n,$$

welche nach H. Freundlich und E. Posnjak den Quellungsdruck P mit der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge c verknüpft.

Man sieht aus Tabelle II, daß namentlich bei den Quellungsmitteln mit sehr kleinen D. E. K.-Werten eine quantitative Beziehung nicht durch-

föhrbar ist, vermutlich in erster Linie wegen der gleichzeitigen Auflösung von Kautschukharzen. Obschon z. B. innerhalb der ersten vier Quellungsmittel P-Wert und D. E. K.-Wert antitab verlaufen, damit in allgemeiner Form der aufgestellten Beziehung entsprechen, fällt der Chloroform-Wert bei Betrachtung der ganzen Zahlenreihe der Tabelle wieder stark heraus. Wohl aber lassen sich die letzten vier Werte sehr gut durch die aufgestellte Gleichung darstellen, wobei der n-Wert etwas höher, nämlich = 2,8 ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Quellungsvermögen in dieser kleineren Reihe immerhin zwischen 6 und 440, die D. E. K. zwischen 2,25 und 10,4 variiert. — Man findet also zwar einen deutlichen „Anklang“ an die oben besser in Erscheinung tretende Gesetzmäßigkeit wieder, gelangt aber gleichzeitig zu dem Schluß, daß auch diese Versuche noch nicht geeignet sind, die fragliche Gesetzmäßigkeit in reiner Form zu demonstrieren.

Tabelle II.
Quellungskonstanten (P_1) nach
E. Posnjak.

| Quellungsmittel | $P_1 \cdot 10^6$ | D. E. K. | |
|-----------------------|------------------|----------|-------------------------------|
| Tetrachlorkohlenstoff | 5660 | 2,25 | |
| Zymol | 3670 | 2,25 | |
| Toluol | 2800 | 2,37 | |
| (Chloroform | 2650 | 5,2) | $\sqrt[2,8]{P_1 \cdot D} = K$ |
| Benzol | 440 | 2,25 | 19,8 |
| Thiophen | 270 | 2,76 | 20,4 |
| Aether | 90 | 4,5 | 18,5 |
| Aethylenchlorid . . . | 6 | 10,4 | 19,7 |

5. Fragt man nach Beziehungen der hier in erster Annäherung aufgestellten Gesetzmäßigkeit zu anderen Gesetzen, welche den Wert der D. E. K. mit anderen Erscheinungen verknüpfen, so ist hier in erster Linie an die bekannten Arbeiten von P. Walden zu erinnern⁶⁾. Unter sehr verschiedenartigen Beziehungen zwischen D. E. K. und anderen Variablen fand dieser Forscher bekanntlich auch eine Beziehung zwischen der Löslichkeit seiner „Normalelektrolyte“ und der D. E. K. von folgender Form:

$$\frac{D}{\sqrt{\mu}} = K,$$

die dritte Wurzel aus der Löslichkeit μ (in Molarprozenten) ist direkt proportional der Dielek-

⁶⁾ Siehe zahlreiche Arbeiten in Zeitschr. f. physik. Chem. und Zeitschr. f. Elektrochem. usw.; gute Uebersichten mit reicher Literatur z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 433 (1908); 70, 602 (1910).

trizitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels. Die Frage entsteht, ob ein Zusammenhang zwischen dieser Gleichung und der hier aufgestellten vorliegt, wobei zunächst unberücksichtigt sei, daß bei P. Walden der Wurzel-exponent = 3, hier zwischen 2 und 3 groß ist.

Daß zwischen „Quellung“ und „Lösung“ Beziehungen bestehen, ist oft hervorgehoben worden. Die Quellungstheorie von J. R. Katz z. B., welche bekanntlich die „unkomplizierte Quellung“ und „Lösung“ identifiziert, stellt nach der Meinung des Verfassers sogar eine übertriebene, zu weit gehende Analogisierung dieser zweierlei Vorgänge dar. Vor allen Dingen scheint dem Verfasser bei der Diskussion über den Zusammenhang zwischen Quellung und Lösung eine reinlichere begriffliche Gegenüberstellung der abgeleiteten Begriffe „Quellbarkeit“ und „Löslichkeit“ als bisher notwendig zu sein. Würde man ohne weiteres „Quellbarkeit“ und „Löslichkeit“ als gleichwertige Variablen ansehen, so ergäbe sich ein offener Gegensatz zwischen der hier gefundenen und der Walden'schen Beziehung: Die n -te Wurzel der Löslichkeit nimmt zu mit steigender D.E.K., die n -te Wurzel der Quellbarkeit nimmt dagegen ab mit steigendem Werte der D.E.K. Quellbarkeit und Löslichkeit wären in diesem Sinne nicht symbar, sondern antibar, was den üblichen Anschauungen direkt widersprechen würde.

Dieser Widerspruch klärt sich, wenn man sich überlegt, daß für eine Analogisierung mit dem Begriffe der Quellbarkeit garnicht die Löslichkeit im üblichen Sinne (z. B. Mol pro Liter), sondern vielmehr ihr reziproker Wert (Liter pro Mol) heranzuziehen ist, eine Größe, für die anscheinend noch kein besonderer Name eingeführt ist, die wir aber im Folgenden als „Lösungsmittelbedarf“ vorläufig bezeichnen wollen. Nur dieser letztere Begriff, nicht derjenige der Löslichkeit stellt ein Analogon zu dem der „Quellbarkeit“ oder des „Quellungsvermögens“ dar. Unter „Löslichkeit“ versteht man üblicher Weise die maximale Menge eines Stoffes, die in einem gegebenen Volum oder Gewicht Lösungsmittel sich verteilt. Bei der Quellung handelt es sich aber um die Menge Quellungsmittel, die von einer gegebenen Menge des Quellkörpers aufgenommen wird. Nicht die Erscheinung der zunehmenden Sättigung eines gegebenen Flüssigkeitsvolums z. B. mit einem sich auflösenden festen Körper ist die Parallelerscheinung zur Quellung. Vielmehr entspricht der Quellung auf

molekulardispersem Gebiete die Erscheinung der zunehmenden Verflüssigung z. B. eines Pulvers durch allmähliche Aufnahme eines Lösungsmittels. Der Umfang dieses „Auflösungsvorganges“⁷⁾ wird gekennzeichnet durch den Lösungsmittelbedarf in bezug auf die betreffende Flüssigkeit, d. h. durch die Anzahl Liter, welche ein Mol des festen Stoffes bis zur völligen Verflüssigung braucht. Verschiedenen Flüssigkeiten gegenüber wird dieser Lösungsmittelbedarf verschieden groß sein. In Flüssigkeiten, welche eine große Löslichkeit für die betreffenden Stoffe haben, ist dieser Lösungsmittelbedarf offenbar kleiner als in Flüssigkeiten, bei denen ein größeres Volum zur Auflösung eines Mols erforderlich ist. So betragen die Löslichkeiten von Tetraäthylammoniumjodid in Wasser 3,3, in Brombenzol 0,00369 Einheiten (P. Walden). Der Lösungsmittelbedarf eines Mols des Salzes ist dagegen im ersten Falle 0,30, im zweiten Falle 279 Einheiten. Er ist also im ersten Falle kleiner als im zweiten. Man braucht ca. 900 mal mehr Brombenzol als Wasser um ein Mol des Salzes zu verflüssigen.

Erkennt man die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen Löslichkeit und Lösungsmittelbedarf sowie den Schluß an, daß nur die letztere Größe mit dem Quellungsvermögen in Parallele gesetzt werden kann, so ist der Zusammenhang zwischen der hier gefundenen Beziehung und der Walden'schen Gesetzmäßigkeit einleuchtend. Setzt man Quellungsvermögen (Q) gleich Lösungsmittelbedarf (l) gleich reziproker Löslichkeit in obigen Gleichungen, also

$$Q = l = \frac{1}{\eta}$$

so wird die hier gegebene Gleichung mit der Walden'schen Formel identisch, abgesehen vom numerischen Wert der Wurzelexponenten⁸⁾. Dieser beträgt bei P. Walden 3, hier wurde er zwischen 2 und 3 liegend gefunden. Erst umfassendere und genauere Untersuchungen in beiden Fällen können zeigen, ob ganzzahlige Exponenten oder je nach dem Quell- bzw. Lösungskörper variierende gebrochene n -Werte den Beobachtungen besser entsprechen. Ebenso

⁷⁾ Ueber die Notwendigkeit der Unterscheidung von „Auflösung“ und „Lösung“ auch noch in anderer Hinsicht vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 23, 74 (1918); V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 159 (1919).

⁸⁾ Daß auch der Zahlenwert der Walden'schen Konstante = 48, d. h. fast gleich dem hier gefundenen (50) ist, kann freilich nur als Zufall angesehen werden.

erscheint die Frage, ob ähnliche Beziehungen auch für die Quellung anderer Stoffe gelten, noch völlig ungeklärt.

Zusammenfassung.

1. An Hand von Quellungsversuchen von vulkanisiertem und rohem Kautschuk aus der Literatur (G. Flusin, E. Posnjak) wird darauf hingewiesen, daß das Quellungsvermögen in engem Zusammenhang steht mit dem Werte der Dielektrizitätskonstante der betreffenden Quellflüssigkeitsleiter. Das Quellungsvermögen nimmt sehr stark ab mit zunehmender D. E. K.

2. In erster Annäherung läßt sich diese Beziehung quantitativ darstellen durch die Gleichung

$$\sqrt[n]{Q} \cdot D = K$$

die n-te Wurzel des Quellungsvermögens ist umgekehrt proportional der D. E. K. Der Wert von n liegt zwischen 2 und 3. Die z. Z. noch großen Abweichungen von dieser Beziehung gehorchen annähernd dem Summengesetz der Fehlerquadrate, sind also in der Tat zufälliger Natur.

3. Es wird auf den Unterschied zwischen der Löslichkeit (Mol pro Liter) und ihrem

reziproken Werte (Liter pro Mol) hingewiesen, wobei für letztere Größe einstweilen die Bezeichnung „Lösungsmittelbedarf“ gebraucht wird. Es können nicht Quellungsvermögen und Löslichkeit, sondern nur Quellungsvermögen und Lösungsmittelbedarf einander analog gesetzt und unmittelbar miteinander verglichen werden. Einem großen Quellungsvermögen entspricht auf molekular dispersem Gebiete ein großer Lösungsmittelbedarf, d. h. eine kleine molekulare Löslichkeit usw.

4. Die gefundene Beziehung steht in engem Zusammenhang mit einer von P. Walden gegebenen Gleichung, gemäß der die dritte Wurzel aus der Löslichkeit z. B. von Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen organischen Flüssigkeiten direkt proportional der D. E. K. der betreffenden Lösungsmittel ist. Setzt man entsprechend Punkt 3 den reziproken Wert der Löslichkeit d. h. also den Lösungsmittelbedarf gleich dem Quellungsvermögen, so gehen beide Gleichungen ineinander über, nur mit dem Unterschied, daß statt des ganzzahligen Wurzelexponenten 3 in der Walden'schen Gleichung hier Exponentenwerte zwischen 2 und 3 gefunden wurden.

Physik. chem. Institut Leipzig.

Fortschritte der Kolloidchemie in der Keramik seit Kriegsende.

Von H. Arnold (Essen).

(Eingegangen am 7. April 1921.)

Die Anzahl der Arbeiten, die sich etwa seit Kriegsende mit kolloidchemischen Fragen auf keramischem Gebiet befassen, ist nicht sehr groß. In einer ausführlichen Arbeit über „Die Herstellung hochfeuerfester Gefäße aus nichttonhaltigen Massen, insbesondere aus Zirkonoxyd“ hat Arnold¹⁾ dem Form- und Gießverfahren einen besonderen Abschnitt gewidmet. Er bringt in seiner Arbeit eine ausführliche Literatur- und Patenzusammenstellung auf dem ganzen Gebiet und behandelt die Frage der Erzeugung der Plastizität in nichttonhaltigen Massen eingehend. Bei allen Stoffen ist die Plastizität an den kolloiden Zustand geknüpft. Es kommt darauf an, in der Masse kolloide Teilchen zu erzeugen oder sie ihr hinzuzufügen. Um eine solche Masse gießbar zu machen, ist es erforderlich, ihr je nach ihrer elektrostatischen Aufladung Hydroxyl- oder Wasserstoffionen hinzuzufügen. Die theoretischen Verhältnisse werden insbesondere an Hand

der wichtigen Arbeit von Förster eingehend besprochen und dann eine Reihe von Verfahren insbesondere vom Grafen Schwerin und Podszus erörtert.

Im Anschluß an diese Arbeit hat sich zwischen Podszus und Arnold hauptsächlich über Einzelheiten der Podszus'schen Verfahren eine Kontroverse in der Chemiker-Zeitung²⁾ entsponnen. In der Zwischenzeit sind auf dem gleichen Arbeitsgebiet einige Patente von Podszus erschienen. In dem D. R. P. 326841 stellt Podszus ein Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus von Natur unplastischen Stoffen, wie feuerfeste Oxyde und dgl., unter Schutz. Er geht davon aus, daß die Aufteilung eines einfachen Stoffes bis zur Erzeugung eines kolloiden Hydroxyds durch Mahlen in nur sehr geringfügigem Grade gelingt. Im allgemeinen muß man zur Kolloidbildung Säuren oder Basen geeigneter Salze in Verbindung mit Abdampfen, Dialyse und Hydrolyse anwenden.

¹⁾ H. Arnold, Chem.-Ztg. 1918, Nr. 103.

²⁾ Chem.-Ztg. 1919, Nr. 81 u. 84; 1920, Nr. 3.

In gewissen Fällen aber soll es nun gelingen, auch ohne diese Mittel auszukommen oder ihre Anwendungszeit erheblich zu verkürzen, und zwar dadurch, daß man bei Gegenwart eines geeigneten Dispersionsmittels Gemenge verschiedener Hydroxyde in richtigem Mischungsverhältnis verwendet. Bei genügend feiner Verteilung und Berührung sollen an den Grenzflächen Reaktionen eintreten, die zur Bildung kolloider Hydroxyde und eigenartiger Anlageungsverbindungen führen. Es wird aber als vorteilhaft bezeichnet, außerdem noch durch Zusatz von Säuren oder Basen kolloide Teilchen zu erzeugen.

In einem weiteren Patent 325307 befaßt sich Podszus mit der Herstellung von Massen, die sich erst durch besonderen Kunstgriff gut von der Gipsform ablösen lassen. Eine solche sich schwer ablösende Masse ist die Kieselsäure, die als Emulsionskolloid nur schwer von Elektrolyten gefällt wird. Um die Ausflockung an der Berührung mit der Gipsform zu befördern, werden Stoffe, wie Gelatine oder Gerbsäure oder entgegengesetzt geladene Kolloide, wie Tonerdesol, in solchen Mengen zugesetzt, daß eine Fällung zwar noch nicht eintritt, aber durch geringe Elektrolytmengen herbeigeführt werden kann. Bei Verwendung anderer poröser Formen als Gipsformen werden diese mit Salzen getränkt, die das Kolloid ausfällen.

Eine weitere Anwendung der Kolloidchemie zur Herstellung von glänzenden Ueberzügen auf keramische Gegenstände hat sich die Elektrosmose A.-G. (Graf Schwerin Gesellschaft) im D. R. P. 321112 schützen lassen. Die als Beußmasse verwendete Substanz wird in feinsten kolloider Verteilung im Solzustande aufgetragen und die Gegenstände hernach bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Beußmasse gebrannt.

G. H. Brown und W. L. Howat³⁾ besprechen in einer Arbeit die Schlammung der Tone und Kaoline unter Zuhilfenahme von verflüssigend wirkenden Reagentien, insbesondere von Aetznatron. Der Alkalizusatz ermöglicht beim Schlammn eine schärfere Trennung der Tonsubstanz von den nichtplastischen Beimengungen. Gegenüber den Arbeiten von Weber und Förster bringt die genannte Veröffentlichung vom theoretischen Standpunkt aus nichts neues.

Erwähnt sei eine Arbeit von Ormandy⁴⁾, in der der Verfasser das vom Grafen Schwerin

ausgearbeitete Elektrosmoseverfahren beschreibt, das während des Krieges auch in England eingeführt worden ist.

Ueber kolloide Vorgänge beim Binden des Gipses liegt eine Arbeit von Traube⁵⁾ vor. Es wird dort in Übereinstimmung mit den Ansichten von Cavazzi gezeigt, daß das Abbinden des Gipses als ein kolloider Vorgang anzusehen ist, der auf intermediärer Gelbildung beruht. Setzt man Salzionen, Säuren usw. zu, so gelangt man in bezug auf die Beschleunigung oder Verlangsamung der Gipsbildung zu Reihenfolgen, die im wesentlichen mit denjenigen übereinstimmen, welche bei anderen kolloiden Vorgängen der Gelierung und Flockung beobachtet wurden.

Für das genaue Studium des Abbindungsprozesses fehlte es aber bisher an einer quantitativen kinetischen Methode. Wo. Ostwald und P. Wolski haben in der Viskosimetrie von 3—5 prozentigen Gips suspensionen eine empfindliche quantitative Methode zum Studium des Abbindungsprozesses ausgearbeitet und damit den einwandfreien Nachweis der Beteiligung kolloidchemischer Prozesse an den hydraulischen Vorgängen gebracht. Die viskosimetrische Abbindungskurve an technischem wie chemisch reinem gebranntem Gips zeigt innerhalb der ersten halben Stunde einen stark S-förmigen Viskositätsanstieg. Mit wachsender Konzentration steigt der viskosimetrische hydraulische Effekt, d. h. die Differenz zwischen End- und Anfangsviskosität außerordentlich stark an. Der Viskositätsanstieg ist bei 0 Grad am größten, während bereits bei 37 Grad keine Abbindung mehr stattfindet. Der Dispersitätsgrad des Gipses ist von großem Einfluß auf den Abbindungsvorgang, indem die höher dispersen Fraktionen einen erheblich größeren hydraulischen Effekt ergeben als gröbere Fraktionen. KCl beschleunigt in kleineren Konzentrationen den Abbindungsvorgang, unterdrückt ihn aber in größeren. Umgekehrt verlangsamt 2-n-Essigsäure viskosimetrisch die Abbindung, ergibt aber einen etwas höheren hydraulischen Endeffekt. Hingegen unterdrückt bereits 0,2 Proz. Gelatine und 20 Proz. Alkohol den viskosimetrischen Abbindungsvorgang vollständig.

Eine interessante Arbeit von V. Kohlschütter und Walther⁶⁾ zur Kenntnis des Kalkmörtels sei hier als nicht eigentlich zum Thema gehörend erwähnt.

⁴⁾ Ormandy, Engineering 1081, 43.

⁵⁾ J. Traube, Koll.-Zeitschr. 25, 2 (1920).

⁶⁾ V. Kohlschütter und Walther, Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 159—183 (1919).

³⁾ G. H. Brown und W. L. Howat, Trans of the Amer. Ceramic Soc. 17, 81 ff.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Aronheim, G., Zur Deutung der elektrischen Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniumamalgams. (Zeitschr. f. physik. Chem. 97, 95, 1921.)

Es liegt ein Effekt vor wie bei der Lenard'schen Wasserfallelektrizität (Koll.-Zeitschr. 19, 303, 1916), verursacht durch das Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten. Wenn in diesem Fall der Durchtritt von Gasbläschen durch die spiegelnd blanke Quecksilberfläche auch mikroskopisch nicht erkennbar ist, so hängt dies zusammen mit dem außerordentlich großen Dispersitätsgrad der hier auftretenden Gase.

R. E. Lg.

Hartleben, H., Die Adsorption der Alkalichloride an Tierkohle. (Biochem. Zeitschr. 115, 46, 1921.)

100 ccm der 0,025 bis 0,1n-Lösungen wurden $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 15 g Carbo animalis Merck geschüttelt und dann die Normalität des Filtrats festgestellt. Es zeigten sich keine Unterschiede in der Adsorbierbarkeit der verschiedenen Alkalichloride.

Nach H. Straub und K. Meier beeinflussen Alkalkationen die Durchlässigkeit der Erythrozytenmembranen mit steigenden Atomgewicht. Nach vorigem kann das nicht zurückgeführt werden auf eine verschiedene Adsorbierbarkeit dieser Kationen. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Walter, H., Messungen der Zähigkeit und Oberflächenspannung eines Emulsionskolloides. (Wien. Anz. 1920, 218.)

Die Viskositätsmessungen an Lösungen von Gummiarabikum bestätigen, daß das Dispersoid hier flüssig sei.

R. E. Lg.

Bary, P., Kolloider Schwefel. (Compt. rend. 171, 433, 1920.)

Bei demselben handelt es sich nicht um reinen S, sondern um eine Säure oder ein Salz mit komplexem Radikal. Durch geringe Mengen von Salzen einwertiger Metalle wird sein Wasserabsorptionsvermögen erhöht. Durch solche zweiwertiger Metalle wird Koagulation herbeigeführt. Dialysiert man den aus SO_2 und H_2S gebildeten kolloiden S (= eine Polythionsäure), so geht viel H_2SO_4 weg und der S koagulierte. Ein H_2S -Überschuß macht solche Suspensionen haltbar. Beim Entweichen der H_2S koagulierte der S. Zusatz von CaO oder MgO erhöht die Haltbarkeit der aus H_2S und SO_2 entstehenden Suspensionen, die von bläulicher, violetter oder grüner Farbe sind.

R. E. Lg.

Bancroft, W. D., Probleme der Kolloidchemie. IV. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 346, 1921.)

155. Weshalb fallen verschiedene Elektrolyte den Schwefel aus seiner kolloiden Lösung in so verschiedener Form? Nach Odén grobkörnig mit K-Salzen, feinkörnig mit CuSO_4 , plastisch mit Ba-Salzen, flüssig mit HCl. — 157. Anregung zum Studium von Gallerte in nicht wässrigen Dispersionsmitteln. Z. B. von Seifen in Mineralölen. Baskerville erhielt ein Patent auf „festen Alkohol“ aus 90 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Kalziumazetat-Lösung. — 161. Eine unveröffentlichte Beobachtung von Cartledge sollte nach-

geprüft werden. Dieser ließ 8, 16, 24 und 32 prozentige Gelatinegallerten trocknen, so daß sie nur noch 4 Proz. Wasser enthielten. Ließ er dann die Schichten wieder quellen, so nahmen sie rasch die vorher vorhandene gewesene Wassermenge wieder auf; weiteres Wasser aber viel langsamer. Es wird eine verschiedene Struktur dieser Gallerten vermutet. — 164. Lassen sich Schlüsse auf die Struktur von Gelatinegallerten machen, wenn man ihren Einfluß auf die Form der daraus auskristallisierenden Salze studiert? — 165. Weshalb lagert sich das kolloide Gold bei seiner rhythmischen Bänderung in aufeinanderfolgenden roten, purpurfarbenen, blauen Lagen ab? (Holmes 1918.) — 169. Lumière und Seyewetz zeigten, daß Gelatine aus Chromisulfat das Chromoxyd stark, die H_2SO_4 weniger stark adsorbiert. Diese gleichzeitige Adsorption einer freien Base und einer freien Säure sollte genauer studiert werden. — 175. Untersuchung über Stoffe, welche sowohl im Dispersionsmittel wie im Dispersoid einer Emulsion kolloide Lösungen bilden können. So soll sich nach Miller und McPherson Arsensulfid kolloid auf Wasser und Aether verteilen können. — 179. Aus künstlichen CO_2 -Wässern entweicht CO_2 rascher als aus natürlichen. Enthalten letztere kolloides Material, das die Blasen kleiner hält? — 180. Flotationsexperimente mit Bleiweiß, das besonders von Leinöl, und ZnO , das besonders von Wasser benetzt wird. — 187. Dichte Nebel, welche in London bei nur 50–80 Proz. Feuchtigkeitsgehalt der Luft beobachtet wurden, könnten nach Frankland dadurch erhalten bleiben, daß dünne Oelhäutchen (von der Kohlenverbrennung) die Verdunstung der Wassertröpfchen verzögern. Sind ähnlich wie bei Emulsionen auch in der Luft Wasser-Oel- und Oel-Wasser-Nebel möglich? — 193. Einfluß des Gefäßwandmaterials auf die Farbe des Silbers, wenn man H_2 durch eine gesättigte Silberoxydlösung leitet. — 200. Die einzig mögliche Erklärung für die meist antagonistische Wirkung von Radiumstrahlung und ultraviolettem Licht auf die Färbung von Edelsteinen scheint die zu sein, daß Radium den Dispersitätsgrad der kolloiden Teilchen vermehrt, Ultraviolett vermindert oder umgekehrt. Man sollte derartige Veränderungen studieren an synthetischen Präparaten, z. B. an Chromoxyd, das in einem Boraxglas verteilt ist.

R. E. Lg.

Loeb, J., Allgemeine Chemie und Kolloidchemie der Gelatinelösungen. (Journ. de chimie physique 18, 283, 1921.)

Zusammenfassung seiner anderweitigen Publikationen mit dem Resultat, daß die Gelatine sich bei ihrem isoelektrischen Punkt weder mit Kationen noch mit Anionen verbindet. Die Verbindungen mit solchen auf den beiden Seiten des isoelektrischen Punktes erfolgen nach stöchiometrischen Verhältnissen. Deshalb spielt die Valenz gewisser Anionen eine solche Rolle für die physikalischen Eigenschaften der Gelatinelösungen. Gegen die Ansicht, daß die stöchiometrischen Gesetze sich nicht auf Kolloide anwenden ließen, wird auch der Satz von Langmuir (Journ. An. Chem. Soc. 40, 1361, 1918) zitiert: „Die Adsorption von Gas auf einer Oberfläche von Glimmer, Glas, Platin ist durch dieselben primären und sekundären Valenzkräfte reguliert, welche die gewöhnlichen chemischen Reaktionen beherrschen.“

R. E. Lg.

Williams, A. M., u. M. R. Mac Kenzie, Periodische Niederschlagsbildung. I. Silberchromat in Gelatine. (Transact. Chem. Soc. 117, 844, 1920.)

Man kann den Schwierigkeiten, welche sich aus Hatschek's Einwänden gegen die Uebersättigungstheorie ergeben (Schichtbildung auch bei Gegenwart von Keimen) nicht dadurch entgehen, daß man sagt, das Silberchromat trete gleich als ein geschütztes Kolloid auf. Denn die Untersuchungen ergaben, daß es als Kristalloid wandere und daß seine Fällung den gewöhnlichen Regeln der Löslichkeit folge. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Cobet, R., Ueber Kochsalzresorption im unteren Dünndarm. (Biochem. Zeitschr. 114, 33, 1921.)

Stützen der Heidenhain'schen Theorie, daß dieselbe nicht lediglich durch die physikalischen Kräfte der Diffusion und Osmose erfolgt: Die Darmwand besitzt die Fähigkeit 1. das Hineindiffundieren von Blutsaizen in den Darm zu hemmen, 2. einen osmotischen Wasserstrom in den Darm zu hemmen, 3. NaCl auch ohne gleichzeitige Wasseraufnahme und gegen ein Diffusionsgefälle, also ohne Mitwirkung von Filtrations- und Diffusionskräften, zu resorbieren. R. E. Lg.

Coulter, C. B., Der isoelektrische Punkt der roten Blutzellen und seine Beziehung zur Agglutination. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 309, 1921.)

Derselbe liegt für normale und sensibilisierte Erythrozyten bei pH 4,6. Mit anorganischen Ionen verbinden sie sich in gleicher Weise, wie es J. Loeb für Gelatine annimmt. Das Optimum der Agglutination von normalen Zellen liegt bei pH 4,75; des von sensibilisierten bei 5,3. R. E. Lg.

Doerr, R., Zur Oligodynamie des Silbers. III. (Biochem. Zeitschr. 113, 58, 1921.)

Die bakterizide und hämolytische Wirkung des durch Glühen unwirksam gewordenen Silbers tritt wieder auf, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat. Wirksam sind Silberverbindungen, nicht etwa kolloid in Lösung gegangenes metallisches Silber. R. E. Lg.

Ege, R., Wie ist die Verteilung der Glukose zwischen den roten Blutkörperchen und der äußeren Flüssigkeit zu erklären? (Biochem. Zeitschr. 114, 88, 1921.)

Vielleicht dadurch, daß bei den menschlichen Erythrozyten nicht nur (sehr langsam) etwas Glukose reichlich eindringt, sondern auch an die Membranphase des Körperchens adsorbiert wird. R. E. Lg.

Falta, W., u. M. Richter-Quittner, Ueber die chemische Zusammensetzung der Blutkörperchen. (Biochem. Zeitschr. 114, 145, 1921.)

Die Verf. haben vermieden, von einer Impermeabilität der Erythrozyten für Zucker zu sprechen. Möglich ist, daß sie ihn aufnehmen, aber sofort verbrennen. Oder sie könnten ihn, wie die weißen Blutkörperchen in eine kolloide Form (Glykogen) umsetzen. Für die Ester des Cholesterins bildet die Erythrozytenmembran eine Scheidewand. Kalksalze finden sich ausschließlich im Plasma. R. E. Lg.

Falta, W., u. M. Richter-Quittner, Studien über die Faserstoffgerinnung II. (Biochem. Zeitschr. 114, 310, 1921.)

Die früheren Angaben über das Vorhandensein eines kolloid gelösten, nicht ionisierten Chlors im Plasma wird als irrtümlich zurückgenommen. Die benutzten Bestimmungsmethoden waren ungeeignet. — Wenn bei der Fällungsanalyse ein Teil des im Plasma vorhandenen Chlors der Bestimmung entgeht,

so spricht dies dafür, daß wir es im Plasma, nicht aber im Serum mit einer Schutzkolloidwirkung zu tun haben. R. E. Lg.

Freudenberg, K., u. P. György, Ueber Kalkbindung durch tierische Gewebe II. (Biochem. Zeitschr. 115, 98, 1921.)

Bisher hatten die Verf. eine Abhängigkeit der Ca-Bindung des Knorpels (in vitro) von der H-Ionenkonzentration nachgewiesen. [Wie sie auch nach rein chemischen Vorstellungen zu erwarten war. Ref.] Hier wird der Einfluß des Anions untersucht. Während Knorpel vom erwachsenen Menschen (und auch Kalbsknorpel) Ca aus Kalklösungen mit jedem Anion bindet, nimmt Knorpel von Säuglingen und Föten keinen oder nur wenigen Kalk aus Lösungen des Azetats und Nitrats auf. Lewith fand 1887, daß Eiweißlösungen durch Kalziumazetat nicht, durch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ schwach, durch CaCl_2 stark gefällt wird. „Die Folgerung, daß die Konstitution der Knorpelmasse sich im Laufe des Wachstums ändert, ist auf Grund der Aenderung des kolloidchemischen Verhaltens unabweisbar.“ Histologisch ist nachgewiesen worden, daß dem jugendlichen Knorpel das Albumoid fehlt, welches das Balkengerüst bildet.

Da der Cl-Gehalt der Lösung dem Ca-Gehalt äquivalent bleibt, kann man nicht an hydrolytische Spaltung und apolare Adsorption denken. Knorpel ist das Na-reichste Organ. Deshalb wird angenommen, „daß eindiffundierende Ca-Ionen Na in den Proteinionenverbindungen verdrängen und vertreten.“ Das sollte durch folgendes Modell bewiesen werden: Auf einer Seite einer Dialysiermembran befindet sich gereinigte Gelatine mit $\frac{1}{100} \text{ n NaOH}$; auf der anderen Seite CaCl_2 -Lösung. Nach einiger Zeit wurde mehr Ca auf der Gelatineseite gefunden. [Nach dem Pringsheim-Gesetz ist das als selbstverständlich zu erwarten, weil die Konzentration des Ca eine höhere war als diejenige des NaOH. Bei einer Umkehrung der Konzentrationsverhältnisse könnte sich dieses umkehren. Ref.]

Auch andere 2- und 3-wertige Kationen werden von Knorpel festgehalten: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Al}$. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Ca und Mg nimmt Knorpel von jedem weniger auf.

Hirn bindet Mg stärker als Ca. Trotzdem aber kann Mg durch Ca verdrängt werden. Das ist von Bedeutung zur Erklärung des Meltzer'schen Aufweckungsversuchs von Mg-narkotisierten Tieren durch Ca. R. E. Lg.

Freudenberg, Ueber den normalen Verkalkungsprozeß. (Münchn. med. Wochenschr. 68, 472, 1921.)

Derselbe verläuft in zwei Phasen: I. Das verkalkende Kolloid bindet Ca-Ionen. II. Reaktion des Ca-Kolloids mit Phosphaten. Der entstehende Kalkphosphat-Niederschlag rührt nicht her von bloßen Diffusionsvorgängen und nicht von einfacher Imprägnierung des Kolloids. Der Niederschlag ist hoch dispers und läßt die Knorpelzelle frei. [Wegen der CO_2 -Produktion der letzteren. Ref.] R. E. Lg.

Fürth, O., Kohlensäuredruck oder Eiweißquellung als Ursache der Muskelkontraktion? (Biochem. Zeitschr. 113, 42, 1921.)

Keins der von Wacker gegen die Säurequellungstheorie vorgebrachten Argumente ist stichhaltig. Der Muskel ist keine Wärmemaschine. Die Oberflächenspannungstheorie in ihrer älteren Fassung (z. B. Bernstein) ist zwar unwahrscheinlich. Aber die Oberflächenenergie spielt doch eine große Rolle. Eine

Saurequellungstheorie, der zufolge die Wasserverteilung sich innerhalb des doppelbrechenden Anteils der Muskelfibrillen derart vollzieht, daß ultramikroskopische Formelemente unter Einwirkung der im Innern der Stäbchen auftretenden Milchsäure auf Kosten der umgebenden, eiweißhaltigen Flüssigkeit zur Quellung gelangen, steht mit einer derartigen Auffassung sehr wohl in Einklang. Man könnte sich vorstellen, daß den quellbaren Elementen von zellartiger Beschaffenheit eine längliche Gestalt eigentümlich ist und daß bei der Quellung infolge stetiger Wassereinlagerung sich die Konsistenz der Gallerte mehr und mehr der Grenze der Verflüssigung nähert, ohne dieselbe zu erreichen. Diese Lockerung der Struktur könnte aber so weit gehen, daß die molekularen Kohäsionskräfte im Inneren zur Geltung gelangen und infolgedessen die Ellipsoide der Kugelform unter Verkürzung ihrer Längsachse zustreben. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Bonin, v., **Ueber Erythrozytenresistenz und Röntgenstrahlen.** (Münchn. med. Wochenschr. 68, 347, 1921.)

Bordin und Wetterer wollten die biologische Wirkung der Röntgenstrahlen erklären durch Entladung und Ausfällung von Kolloiden. Dagegen hat Holthusen gezeigt, daß diese Wirkung nicht proportional der Menge der gebildeten Elektrizitätsträger ist, sondern der lichtelektrisch nachweisbaren Energie der Röntgenstrahlen. Eigene Versuche ergeben ein ganz verschiedenes Verhalten von Erythrozyten in Bezug auf Saponin- und osmotische Resistenz, wenn man sie einmal durch Lanthan entlädt, das andere Mal bestrahlt. R. E. Lg.

Cobet, R., u. G. Ganter, **Ueber die Jodnatriumresorption aus Pleuraergüssen.** (D. Arch. f. klin. Med. 135, 146, 1921.)

Bei chronischen Exsudaten erfolgt eine Abscheidung von Fibrin auf die Pleura. Die Scheidewand zwischen Blutgefäßen und Erguß wird verdickt und so die Resorption erschwert. — Auch die Gefäßweite ist von Einfluß auf die Resorptionsgeschwindigkeit von gelösten Stoffen. Vorher oder gleichzeitig eingespritztes Adrenalin verzögert (wie es Exner, Arch. exp. Path. 50, 1903 bei intraperitoneal einverleibten Giften festgestellt hatte), auch bei NaJ die Resorption. R. E. Lg.

Cori, K., **Ueber die Wirkung intravenös verabreichter Traubenzucker- und Gummiarabikum-Lösung auf die Diurese.** (Wien. klin. Wochenschr. 1921, Nr. 15.)

Die intravenöse Injektion einer 7 prozentigen Gummiarabikumlösung vermindert die Zuckerausscheidung und die Harnmenge beim diabetischen Menschen. Beim Hunde wird die Diurese (ohne Chlorausschwemmung) etwas vermehrt. R. E. Lg.

Falta, W., u. M. Richter-Quittner, **Ueber die sogenannte oligodynamische Wirkung von Schwermetallen und Schwermetallsalzen.** (Biochem. Zeitschr. 115, 39, 1921.)

In Reagensgläser wurden Metalle mit Wasser gebracht, beides daraus nach 8 Tagen entfernt, mehrmals mit dest. Wasser gespült, dann die zu prüfende Lösung hereingebracht. Alle untersuchten Eiweißlösungen koagulieren in solchen Gefäßen nach einiger Zeit aus. In sehr schwachen Eiweißlösungen kann dieser Ausflockung quantitativ verlaufen. Die Eiweiß-

fällung aus Serum und serösen Körperflüssigkeiten verläuft jedoch nicht quantitativ. Am stärksten wirken Cu, Hg. Dann folgen Ag, Pb, Sn, Zn, Al, Fe, Mg, Pt. Es handelt sich hier und bei der Färbung von Guajakol und Resorzin, bei der Entfärbung von Methylenblau und Indigo, bei der Bildung von Braunstein aus Kaliumpermanganat um Ionenreaktionen, die dadurch zustande kommen, daß minimale Mengen der Metalle in Lösung gehen, von Glas adsorbiert werden und sich schwer auswaschen lassen. R. E. Lg.

György, P., **Notiz zur Kenntnis der Senkungsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen.** (Biochem. Zeitschr. 115, 71, 1921.)

Einige lipoidlösliche Stoffe wie Lezithin, Aethyl-, Propyl-Alkohol verringern sie. Die meisten Nicht-elektrolyte und sämtliche Elektrolyte beeinflussen sie nicht. R. E. Lg.

Jarisch, **Ueber pharmakologische Wirkung von Lipiden.** (Münchn. med. Wochenschr. 68, 503, 1921.)

Lipidemulsionen und dünne Seifenlösungen erhöhen (wahrscheinlich durch „Anfettung“ der Oberfläche) die Resistenz von Erythrozyten gegen Hypotonie. Auch Narkotika sollen eine geringere Besetzbarkeit für Wasser herbeiführen. Seifen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren schützen Kasein und Stärke gegen Trypsin bez. Diastase nach Art von Schutzkolloiden, indem die hydrolytisch freigemachten Fettsäuren die Eiweiß- bez. Stärkeaggregate umhüllen und so den Zutritt des Ferments verhindern. R. E. Lg.

Pribram, H., **Die Harnkolloide und ihre klinische Bedeutung.** (Münchn. med. Wochenschr. 68, 503, 1921.)

Bei einigen Krankheiten Vermehrung, bei anderen Verminderung. Im akuten Tierversuch wirken Harnkolloide hypnotisch und myotisch. Besonders Krankheiten mit erhöhter Produktion und Retention der Kolloide neigen zum Auftreten von endogenen Toxikosen. R. E. Lg.

Storm van Leeuwen, W., **Ueber die Wirkung von Arzneigemischen.** (Naturwiss. 8, 929, 1920.)

Zurückweisung des Versuchs von Traube, Synergismus und Antagonismus der Gifte auf Oberflächenspannung zurückzuführen. R. E. Lg.

Zimmer, A., **Schwellenreiztherapie.** (Münchn. med. Wochenschr. 68, 539, 1921.)

Keine Reizwirkung auf das normale, gesunde Gewebe des Menschen bei Injektionen von kolloider Kohle. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

d) Photographie.

Knoche, P., **Neuere Versuche zur Emulsionsbereitung.** (Phot. Rundsch 57, 49, 1921.)

Das alte Ziel: Empfindlichkeitserhöhung der Bromsilberemulsion ohne (wesentliche) Kornvergrößerung. Eine ältere Arbeit von R. Lehmann u. P. Knoche (Zeitschr. f. Repr. Techn. 1914) hatte den Titel: „Ueber Reifung ohne Kornvergrößerung“. Nun sagt er darüber, daß das Ziel auch nicht annähernd erreicht wurde.

Verf. schließt sich einer tastenden Arbeitshypothese des Ref. an, das die größere Empfindlichkeit der weniger dispersen Emulsion hauptsächlich eine Entwicklungsangelegenheit sei (Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 374, 1911): „Diesen Fall hat Liesegang zum Ausgang seiner Reifungstheorie gemacht, nach der das größere Korn den besseren Nährboden für die Entwicklung geben soll.“ In nicht ganz verständ-

licher Weise fügt Verf. hieran folgende Ueberlegung: Bei der Mischung von KBr und AgNO_3 in Gelatinelösung findet ein sofortiger Umsatz zu AgBr statt. „Wäre es nun darstellbar, Br- und Ag-Verbindung gemeinsam in der Emulsion zu erhalten, ohne daß sie sich sofort umsetzen, so könnte der Verlauf der Reaktion vielleicht so zu leiten sein, daß die Bildung des AgBr in die Reifung hinein verlegt würde.“ Das erhoffte Verf. durch Verwendung organischer Bromverbindungen (Bromäthyl, monobromessigsäures Natrium) an Stelle des KBr. Er erhielt jedoch damit nur ganz unempfindliche Emulsionen.

[Ref. fürchtet, daß Verschiedene unter der „Reifung“ verschiedenes verstehen werden. Er hat wohl selbst zu dieser Verwirrung beigetragen, indem er für eine gewisse Art der Dispersitätsverminderung von Silberhaloiden in Gallerten den Ausdruck „Ostwald-Reifung“ anwandte. Reifung hat aber ursprünglich „Empfindlichkeitserhöhung“ bedeutet. Bei chemischen Mitteln zur Empfindlichkeitssteigerung dachte man allerdings gewöhnlich nicht an das Wort „Reifung“, oder setzte ausdrücklich das Beiwort „chemische“ hinzu. — Soll man den Ausdruck „Reifung“ für jene Art der Dispersitätsverminderung fallen lassen?]

R. E. Lg.

Mühlestein, E., Ein bemerkenswerter Effekt des Bombardements mit α -Teilchen. (Arch. sc. phys. et nat. (5) 2, 423, 1920.)

Die von sehr starker α -Strahlung getroffenen Stellen einer Bromsilbergelatineschicht sind nach dem Entwickeln und Fixieren weniger gequollen als die Umgebung. [Lüppo-Cramer erhielt durch sehr starke Sonnenbestrahlung von reinen Gelatineschichten Reliefs, wenn er dieselben nachher mit Wasser anfeuchtete. Auch hier waren die bestrahlten Stellen weniger quellbar. Phot. Ind. 1911, Nr. 39. — Starke Erwärmung wirkt nach den Erfahrungen des Ref. ähnlich.]

R. E. Lg.

Ehlers, W., u. P. P. Koch, Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber. I. (Zeitschr. f. Physik 3, 169, 1920.)

AgBr-Körnchen von etwa $0,4 \mu$ Durchmesser (gewonnen durch Zusammen gießen von $0,1n$ Ag NO_3 und $0,1n$ KBr, dann gewaschen und getrocknet) wurden in einen Schwebekondensator in der Anordnung Ehrenhaft-Millikan gebracht. Mittels dieser Mikrowage ließen sich Gewichtsveränderungen von $10^{-14}g$ feststellen. Bei der Belichtung in einer Stickstoffatmosphäre konnten die Teilchen bis zu 10 Proz. an Gewicht verlieren. In gewöhnlicher Luft oder Sauerstoff trat dagegen eine geringe Gewichtszunahme ein. „Es liegt nahe, die Massenabnahme des Bromsilbers beim Belichten in sauerstofffreiem Gas als Br-Abgabe zu deuten und anzunehmen, daß in O_2 -haltigem Gas eine derartige Br-Abgabe durch Aufnahme von O_2 überkompensiert wird.“ [Man könnte an eine Beziehung zu der Hypothese denken, daß die Substanz des latenten Bildes sauerstoffhaltig sei; wie es neuerdings wieder Homolka glaubt. Zu bedenken ist jedoch, daß die Belichtungen weit ins Solarisationsgebiet hereinragten. Ref.]

R. E. Lg.

Roß, F. E., Kontraktion und Verzerrung von Bildern auf photographischen Platten. (Astrophysic. Journ. 52, 98, 1920.)

Auch rein mechanische Beeinflussungen des Bildes sind bei der Ausmessung von Sternaufnahmen u. dgl. zu berücksichtigen. Nach der Fertigstellung des Negativs auf der Bromsilbergelatineplatte trocknen

die Stellen, welche belichtet wurden und demnach metallisches Silber enthalten, rascher als die unbelichteten Teile. [Vielleicht dann, wenn eine Gerbung durch Oxydationsprodukte des Entwicklers stattfand? Ref.] Dadurch treten an den Grenzen Spannungen auf: Die belichteten Stellen kontrahieren sich etwas. [Auch hier Gerbung? Die Beobachtung des Verf., daß die Verzerrung bei Pyrogallol-Entwicklung am stärksten wird, würde dafür sprechen. Ref.] Bei einem kreisförmigen Bild von 5 mm Durchmesser erreicht diese Kontraktion ihr Maximum mit 0,09 mm. Größere belichtete Partien greifen auch auf die Nachbarschaft über: Kleine Bildpunkte, die sich 0,2 mm von einer größeren Fläche befinden, können 0,02 mm nach dieser hingezogen werden. Deshalb erscheint der Abstand von zwei Doppelsternen auf der Photographie kürzer als bei direkter Beobachtung. Deshalb auch Vorsicht bei der Auswertung der Sonnenfinsternisaufnahmen für die Relativitätstheorie!

R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Langer, A., Die Herstellung von Tusch- und Stempelfarben. (Chem.-Ztg. 44, 951, 1920.)

Übersicht über die verschiedenen Bindemittel. Als Glycerinersatz für Stempelfarben kam höchstens Aethylenglykol in Betracht. „Das Glycerin besitzt eine Summe von Eigenschaften, die keinem andern Körper eigen sind: Die Indifferenz gegen die Farbstoffe selbst, die teils große Lösungsfähigkeit für diese, die Viskosität, die Hygrokopizität, das Vermögen der Infiltration in die Papierfaser, die Indifferenz gegen vulkanisierten Kautschuk.“

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Clark, W. M., Studien über technisches Kasein I. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, 1162 1920.)

In dieser und vier weiteren Arbeiten (S. 1163, 1168, 1170, 1171) wird als bestes Wertschätzungsmittel für das zu Klebzwecken benutzte Kasein die Viskositätsmessung nach der Auflösung in Borax beschrieben. Das Viskositätsmaximum solcher Lösungen liegt bei pH 8,15. Physikalische Strukturänderungen des Kaseins haben einen größeren Einfluß auf die Viskosität als die normal vorkommenden Verunreinigungen.

R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Elektro-Osmose-Gesellschaft, Herstellung von adsorptionsfähigen Salben. (Seifensieder-Ztg. 48, 107, 1921.)

Die zur Herstellung von Salben und Pasten schon öfter empfohlene SiO_2 -Gallerte hat sich nicht bewährt, weil sie selbst im geschlossenen Gefäß zu rasch ihren Salbencharakter verliert. Um dies zu vermeiden, werden nach D. R. P. 329 672 verhältnismäßig geringe Mengen von Fetten, Oelen, Glycerin oder glyzerinähnlichen Körpern zugesetzt.

R. E. Lg.

Holde, D., u. N. Singalowsky, Ueber Oberflächenspannungen auf dem Oelgebiet. (Zeitschr. f. angew. Chemie 33, 267, 1920.)

Nachweis, daß bei den Schmierölen neben der Viskosität auch die Oberflächenspannung zur Beurteilung der Schmierfähigkeit herbeigezogen werden muß.

R. E. Lg.

Krist, F. G., Kolloidales Harz. (Chem. Techn. Fabrikant 18, 161, 1921.)

Ungünstige Beurteilung des Präparates von W. Pollmann. Das dunkle, dickflüssige Produkt entmischt sich schon nach einen Tag ziemlich stark. Es ist aus ungereinigtem deutschen Rohharz durch partielle Verseifung mit NaOH oder Na₂CO₃ hergestellt und enthält alle Verunreinigungen, die das Präparat für so viele Zwecke unbrauchbar machen.

R. E. Lg.

Lifschütz, J., **Herstellung stark wasserbindender Grundlagen für Salben oder Emulsionen.** (Seifensieder-Ztg. 48, 106, 1921.)

Nach D. R. P. 324012 Verwendung als durch gelinde oxydative Behandlung von Cholesterin erhaltenen „Metacholesterin“ — dieses kommt im Blutfett, Gehirnfett usw. auch natürlich vor und man kann nach D. R. P. 329 605 diese auch direkt benutzen. R. E. Lg.

Reinfurth, E., **Herstellung eines gut schäumenden Waschmittels.** (Seifens.-Ztg. 48, 123, 1921.)

Nach D. R. P. 332649 werden einer Grundseife ein wasserlösliches Salz der α - oder β -Naphthalinmonosulfonsäure zugesetzt. Selbst bei einem Ersatz von 50 oder 70 Prozent der Fettsäuren durch diese Sulfonsäuren vermindert sich die (nach Stiepel gemessene) Schaumkraft der Seife nicht. R. E. Lg.

Bogue, R. E., **Eigenschaften und Konstitution der Leime und Gelatinearten.** (Chem. Metall Engin. 23, 61, 1920.)

Am besten charakterisiert man sie durch den Schmelzpunkt ihrer Gallerten. Die „Netz“-Struktur dieser Gallerten wird bestritten. Verf. will an ihrer Stelle eine „Septokokken“-Struktur annehmen.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. Die Anwendung und die Bedeutung der physikochemischen Forschung in der Pathologie und Therapie für Studierende und Aerzte. Von H. Schade. Mit 107 Figuren und zahlreichen Tabellen. (Verlag Theodor Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1921.) Preis M. 60.—, gebunden M. 68.—.

Das Bedürfnis nach Zusammenfassung eines Gebietes wächst symbat mit seinem Umfang. Nun gibt es vielleicht kein Gebiet angewandter Kolloidchemie von größerer extensiver wie intensiver Mannigfaltigkeit als die kolloidchemische Biologie und Medizin. In besonders eindringlicher Form ist dem Berichterstatter wie wohl manchem anderen Fachgenossen grade beim Lesen biochemischer und medizinischer Zeitschriften die Notwendigkeit immer wieder vor Augen getreten, hier zu sammeln, abzuwägen und zu ordnen. Es kommt dabei nicht einmal so viel darauf an, ob die zunächst gewählten Klassifikationsprinzipien sich unbedingt durchführen lassen. Jede geordnete Sammlung von Gedanken und Tatsachen stellt einen erheblichen, sehr häufig unterschätzten Fortschritt in der Entwicklung einer Wissenschaft dar. Man kann sogar umgekehrt sagen, daß in einem derartig fruchtbaren und verschlungenen wissenschaftlichen Gelände wie dem der kausalen oder physikalisch-chemischen Biologie von verschiedenen Richtungen aus unternommene Vorstöße nötig sind, ehe man sich entscheiden kann, welcher systematische Weg das Gebiet am ergiebigsten aufschließt.

Zu den zwei wohlbekannten Werken von R. Höber und H. Bechhold gesellt sich nunmehr vorliegendes Buch von H. Schade. Wie im Höber werden

nicht nur die Anwendungen der Kolloidchemie sondern auch die der klassischen physikalischen Chemie der echten Lösungen erörtert. Abweichend vom erstgenannten Buch und ähnlicher dem Bechhold wird im Schade besonderes Gewicht auf die medizinischen Probleme gelegt. Ja ein besonderer Wert des Buches liegt darin, daß nicht nur die allgemeinen Beziehungen zwischen physikalischer Chemie und innerer Medizin behandelt werden, sondern daß das Buch auch auf ganz spezielle medizinische Probleme eingeht, wie sie unter dem Gesichtspunkt von physikalischer Chemie und Kolloidchemie angegriffen worden sind. Es handelt sich also nicht nur um eine elementare und allgemein gefaßte Darstellung, sondern um eine teilweise sehr eingehende Erörterung spezieller medizinischer Probleme mit den genannten Hilfsmitteln. So enthält der II. Hauptteil besondere Kapitel über den Einfluß physikalisch-chemischer Forschung auf die Probleme der Infektionskrankheiten, Erkrankungen des Blutes, Stoffwechselkrankheiten, Magen- und Darmkrankheiten, Leber- und Gallenkrankheiten, Harnkrankheiten, Herz- und Gefäßkrankheiten, Erkrankungen des Bindegewebes, Lungenkrankheiten, Erkrankungen des Bewegungsapparates, Nervenkrankheiten usw.

Soweit ein Kolloidchemiker mit ziemlich bewegter biologischer und physiologischer Vergangenheit zu einem Urteil berechtigt ist, möchte der Berichterstatter den Verfasser zu dem vorliegenden Werke aufrichtig beglückwünschen. Es steckt eine außerordentlich große Menge ernsthaftester wissenschaftlicher Arbeit in dem Buche und überall spürt man, daß der Verfasser nicht nur viel gelesen, sondern auch viel nachgedacht hat. Die einleitenden Kapitel, die eine Einführung in die physikalische Chemie, einschließlich der Kolloidchemie, auf 75 Seiten bringen, zeigen weiterhin, daß der Verfasser auch diese Denkmittel in dem Maße beherrscht, die für eine zuverlässige Führung erforderlich sind. Der Schade ist ein vollgewichtiges Buch und eine unzweifelhafte Bereicherung der Literatur.

Wie gewöhnlich ist der Berichterstatter in einer ganzen Anzahl spezieller Punkte anderer Meinung. Das ist natürlich auf einem noch so üppigen Neuland wie dem der physikalisch-chemischen Biologie erst recht zu erwarten. Eine Mitteilung aller dieser Abweichungen würde vielleicht den Verfasser mehr als die Leser der Kolloidzeitschrift interessieren. Nur auf einige Meinungsverschiedenheiten möchte der Berichterstatter hier kurz eingehen.

Da ist zunächst der Standpunkt H. Schade's gegenüber den Arbeiten Martin H. Fischer's zu erwähnen. Man findet, daß der Verfasser an mehreren Stellen diese Arbeiten in merkwürdig widersprechendem Sinne beurteilt, z. B. erst in allgemeiner Form ablehnt, dann aber wieder zur Erklärung spezieller Fälle rehabilitiert und wieder heranzieht (vergleiche z. B. S. 382 u. S. 384). Ja im selben Satz (S. 326) lehnt der Verfasser die Entstehung der nephritischen und der Stauungödeme infolge Säureanhäufung „auf das Entschiedenste“ ab, hält aber dabei den Gedanken „daß eine Säureanhäufung im Gewebe zur Ursache einer gesteigerten Gewebsquellung werden kann, keineswegs allgemein seiner Berechtigung entkleidet“. Bei aller Anerkennung spezifischer Unterschiede im kolloidchemischen Verhalten einzelner Organe scheinen dem Berichterstatter derartige Äußerungen doch darauf hinzuweisen, daß der Verfasser noch nicht zu einem völlig rein kristallisierten Schluß über diese Dinge gekommen ist und einem unbeteiligten Leser dem

entsprechend von ihnen auch kein klares Bild zu geben vermag. Der Berichterstatter kennt selbst das subjektive Unbehagen, das man allzu energisch erscheinenden intellektuellen Vorstößen gegenüber empfindet, ein Gefühl, das sich dann abwechselnd in derartig leidenschaftlichen Bejahungen und Verneinungen der neuen Gedanken zu äußern pflegt. Manche der Letzteren (z. B. S. 80) schießen wohl auch in der Form etwas über die gewiß berechnete Schärfe des Urteils hinaus. Nun, bei der sicher zu erwartenden nächsten Auflage des Buches kann man vermuten, daß der Verfasser bei der Einreihung der Fischer'schen Gedanken in sein Buch eine eindeutige Einstellung gefunden haben wird.

Bei der Besprechung der Rolle der Serumkolloide (S. 174ff) für die Physiologie des Blutes wäre zu erwähnen, daß ein Zusatz z. B. von Gummiarabikum bei Salzlösungen nicht darum verbessernd wirkt, weil „diese optimale Lösung eine Viskosität von etwa gleicher Größe wie das physiologische Serum hat“. Es ist nicht die Viskosität, sondern das Wasserbindungsvermögen des Kolloids hier die entscheidende Variable. An dieser Stelle wäre auch noch weitere Literatur (R. E. Liesegang, besonders aber wieder Martin H. Fischer), nach ihnen auch W. M. Bayliß, W. Ellenberger u. a.) anzuführen. — Zu den Erörterungen über die Gel-Physik auf S. 81 sei bemerkt, daß die grundlegenden quantitativen Arbeiten hier von W. Pfeffer und L. Rumbler ausgeführt worden sind. — Die klaren Ausführungen des Verfassers über H-Ionen-Messungen bei Bluterkrankungen (S. 146ff) bestärken den Berichterstatter in der Auffassung, daß die physikalisch-chemische Biologie — man verzeihe den drastischen Ausdruck — schon lange nicht mehr in eine solche „Sackgasse“ geraten ist als dadurch, daß sie in dieser Größe ungefähr bei allen biologischen Problemen die ausschlaggebende Variable vermutet hat. Der Berichterstatter weiß wohl, daß er mit dieser Meinung gegen den augenblicklichen Strom schwimmt. Er tut es aber mit Vergnügen und in der Meinung in der richtigen Richtung zu schwimmen. — Von Druckfehlern sei erwähnt, daß anscheinend konsequent „Henri“ statt „Henry“ geschrieben wird.

Schüler, Lehrer und Forscher der kausalen Biologie und Medizin werden in gleicher Weise das Schade'sche Buch schätzen lernen. Wo. O.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 23 c, 2. L. 48 420. Alwin Loewenthal, Charlottenburg, Reichsstr. 104. Verfahren, um Oele wasserlöslich oder mit Wasser emulgierbar zu machen. 17. 6. 19. (2. 5. 21.)
12 o, 27. K. 62 701. Dr. Erich Kolshorn, Barby a. d. Elbe. Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen von Fetten, Eiweißkörpern sowie Fett oder Eiweiß enthaltender Produkte. 25. 7. 16. (6. 5. 21.)

Notizen.

Vom 26. bis 30. September 1921 findet in der Chemischen Abteilung des Pharmakologischen Instituts der Universität Jena ein Ferienkurs in Refraktometrie und Spektroskopie für Chemiker und Mediziner statt, abgehalten von den Herren Dr. F. Löwe und Privatdozent Dr. P. Hirsch. Anmeldungen zu diesem Ferienkurs, sowie Anfragen über die Honorare sind zu richten an

Fräulein Clara Blomeyer, Forstweg 22, Jena. Da die Zahl der Teilnehmer beschränkt ist, wird gebeten, die Anmeldungen frühzeitig zu bewirken. Privatwohnungen werden auf Wunsch nachgewiesen und belegt.

Am 8. Juli starb in Wien der Chemiker Dr. Hans Kužel, bekannt als der Erfinder kolloidchemischer Methoden zur Herstellung von Glühlampenfäden.

Auf der diesjährigen Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Jena vom 14. – 16. September (Anmeldungen zur Teilnahme an Dr. Ing. H. Prausnitz, Jena, Carl Zeißplatz 3, von dort auch weitere Auskunft; Anmeldungen von Vorträgen an Prof. Dr. J. Wagner, Leipzig, Mozartstraße 7) werden u. a. folgende Vorträge gehalten: von Hahn, Statische und kinetische Koagulationsmessungen an Suspensionen; Paneth, Ueber die Methoden zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver; Prausnitz, Elektrosomose; Traube, Experimentelle Bestätigung von Gibbs Prinzip und die damit zusammenhängenden ultramikroskopischen Beobachtungen; derselbe, Vorführung eines Versuchs: Sichtbarmachung einzelner Submikronen im Tyndallkegel mit bloßem Auge; Volmer, Geschwindigkeit des Molekülaustausches an Phasengrenzflächen; Weigert, Photochemie der Retina. Ferner findet Freitag, den 16. September, vormittags eine allgemeine Verhandlung über das Thema „Grenzflächen“ statt, bei der u. a. sprechen werden: Freundlich, Ueber Konzentrations- und Potentialgefälle an Grenzflächen; Eucken, Ueber die Theorie der Adsorptionsvorgänge; Nathansohn, Ueber Erzaufbereitung mit Hilfe des Schaumschwimmverfahrens; O. Warburg, Ueber Oberflächenreaktionen in lebenden Zellen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- A. Steigmann: Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloidchemischer Kristallisationsvorgänge.
H. Haehn: Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinase-reaktion.
G. Weißenberger: Ueber die Strukturen in dispersen Systemen.
A. Gubier, E. Sauer und H. Brintzinger: Die Bestimmung der schwefligen Säure im tierischen Leim.
E. Fonrobert: Der Kautschuk im Jahre 1920.
M. Adolf und W. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, III und IV.
A. Gubier u. F. Flury: Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.
P. P. v. Weimarn: Bemerkungen über Dispersion der Zellulose.
A. v. Fischer: Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulose.
F.-V. v. Hahn: Zur Kenntnis der Sulfidsole, II.
R. Keller: Dielektrizitätskonstanten koll. Lösungen.
L. Michaelis u. C. Timénez-Diaz: Der Ionensynergismus. I.
J. Traube und P. Klein: Koll. Zustand schwerlöst. Stoffe usw. in Wasser.
P. Klein: Ueber Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.
F.-V. v. Hahn: Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensionen.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel und Mitarbeiter: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge.
N. Isgarischew: Ueber die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.
E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten in Tontrübungen usw.
H. P. Möller: Rhythmische Fällungserscheinungen in pflanzl. Zellmembranen.
A. Kuhn: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organ. Säuren.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50. —

Ueber die Strukturen in dispersen Systemen

Von G. Weißenberger (Pitten N.Oe.).

(Eingegangen am 27. April 1921.)

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

In Kristallen sind die Moleküle der Substanz gleichmäßig über das Raumgitter verteilt, die Struktur ist durch die ganze Masse des Kristalls hindurch einheitlich. Eine ähnliche, wenn auch minder regelmäßige Anordnung wird man für kristalline Stoffe annehmen können, bei dichten oder amorphen Körpern ist eine solche Homogenität der Struktur bisher noch nicht nachgewiesen worden. Hingegen liegen Untersuchungen über Strukturen in größerer Zahl an Systemen vor, welche einen Uebergang zu der Massenanhäufung der festen und dichten Körper darstellen, an flüssigen Kolloiden, an Gelen und an pulverigen, bzw. körnigen, festen Stoffen.

Die ersten Befunde über Strukturen an Dispersoiden, welche nicht den Charakter kristallisationsbestreber Systeme tragen, stammen von Gokun¹⁾ und Biltz²⁾. Sie fanden, daß die innere Reibung emulsoider Lösungen, gemessen durch den Gesamtwiderstand, den das System der Verschiebung seiner Teilchen im Viskosimeter nach Ostwald entgegengesetzt, durch andauerndes Schütteln oder mehrmaliges schnelles Durchpressen durch eine Kapillare zurückgeht, daß also in diesen anscheinend völlig tropfbaren Flüssigkeiten eine Art Struktur vorhanden ist, die durch mechanische Behandlung zerstört werden kann. Sie konnten auch feststellen, daß die Erscheinung besonders stark bei konzentrierteren Lösungen auftritt. Durch genügend starkes und hinreichend langes Schütteln kann man Lösungen, deren Viskositätswert sich

in der Ruhe verändert hat, wieder auf einen praktisch gleichen Zähigkeitswert zurückführen.

Die ultramikroskopischen Untersuchungen Zsigmondy's und seiner Mitarbeiter³⁾ über den Erstarrungsvorgang an Gelen haben gezeigt, daß die Primärteilchen erstarrender Gele von submikroskopischer und amikroskopischer Ausdehnung sind. Die Primärteilchen lagern sich je nach dem Stoff und je nach den Bedingungen, unter denen die Gelatinierung stattfindet, zu größeren Komplexen in verschiedener Anordnung zusammen. In wässrigen Natriumoleatgelen bilden sich feine, asbestartige Fäden aus, die teils in gleicher Richtung, teils gekreuzt gelagert sind und makroskopisch das Fadenziehen und die schleimige Beschaffenheit des Systems verursachen. Stearat- und Palmitatgele zeigen kristallartige Nadeln, die sich radial anordnen. Das Gel aus malonsaurem Barium⁴⁾ verhält sich ähnlich. In den Gelen, welche aus hochkonzentrierten Salzlösungen an Stelle von kristallinen Niederschlägen entstehen, konnte v. Weimarn Zellen aus Niederschlagsmembranen nachweisen. Beim Erstarren tertiärer Systeme, Lösungen von Gelatine in Wasser-Alkoholgemischen, beobachtete Hardy⁵⁾ die Ausscheidung von Tröpfchen, die sich allmählich aneinanderschließen und ein loses Gel bilden. An präparierten Gelatinegelen fand Bütschli⁶⁾

³⁾ Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912); Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 125 (1912).

⁴⁾ Flade, Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 173 (1913).

⁵⁾ Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).

⁶⁾ Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig (1898).

¹⁾ Gokun, Koll.-Zeitschr. **3**, 84 (1908).

²⁾ Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 500 (1910).

die bekannten Wabenstrukturen, Bachmann⁷⁾ beobachtete körnige Bildungen.

Die Feinstruktur eines Gels, die Struktur erster Ordnung, bilden demnach die Primärteilchen; sie bestimmen die wesentlichsten Eigenschaften des Gels. Diese Struktur wird von größeren Diskontinuitäten, von Strukturen höherer Ordnung, überlagert. Sowohl die Primärteilchen als auch die Strukturen höherer Ordnung sind bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterworfen, denn unter gleichen Bedingungen entstehen sie immer in der gleichen Weise und sie verändern sich, wenn die Entstehungsbedingungen geändert werden. Wenn auch das wesentliche Verhalten des Gels durch die Primärteilchen festgelegt ist, so sind doch auch die überlagernden Strukturen hierbei mitbestimmend.

Die Tatsache, daß überlagernde Strukturen z. B. durch Schütteln zerstört werden können, ohne das physikalische oder chemische Verhalten des Dispersoids wesentlich zu beeinflussen, zeigt, daß die überlagernden Strukturen weitgehend unabhängig von der Primärstruktur sind und eine geringere Widerstandsfähigkeit besitzen. Dagegen scheint die Widerstandsfähigkeit der Primärteilchen groß zu sein. Trotz mehrfacher Zustandsänderungen können sie ihre Individualität und ihre charakteristischen Eigenschaften beinahe unverändert beibehalten. Odén⁸⁾ hat an Schwefelolen, die er zur Koagulation brachte und wieder in den Solzustand zurückführte, gezeigt, daß trotz dieses tiefen Eingriffes in den physikalischen Aufbau des Systems die Zahl und Größe der Primärteilchen unverändert erhalten geblieben sind. Den gleichen Befund erhielt Mecklenburg⁹⁾ bei der Untersuchung von Zinnsäurekolloiden und ähnliches ließ sich an Metallkolloiden nachweisen. Die Primärteilchen und damit zusammenhängend verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften der Substanz können selbst bei dem gleichen Stoff sehr verschiedenartig ausgebildet sein, wie Mecklenburg an den kolloiden Zinnsäuren feststellen konnte, deren bedeutende Unterschiede im chemischen Verhalten und in der äußeren Erscheinungsform in erster Linie auf die Größenunterschiede der Primärteilchen zurückgeführt werden. Der Primärstruktur, welche die stabilste Struktur Ausbildung im Gel darstellt, sind also

offenbar die grundlegenden Eigenschaften der Substanz zuzuschreiben.

Die Primärteilchen, Mizellen im Sinne Nägeli's, treten zu Sekundärteilchen, Verbänden oder Strukturen zweiter Ordnung zusammen, welche wieder je nach den Umständen ihrer Entstehung besondere Ausbildung besitzen können und bei verschiedenen Stoffen verschiedenen Charakter haben. Die Verbände zweiter Ordnung können wieder höhere Verbände bilden usw., bis sich die Diskontinuitäten schließlich ins makroskopische Gebiet hinein fortsetzen.

Man muß annehmen, daß schon der Aufbau der Primärteilchen nach bestimmten Gesetzen erfolge. Untersuchungen mannigfacher Art, insbesondere physiko-chemische, haben ergeben, daß diese Teilchen beim gleichen Präparat innerhalb enger Grenzen von gleicher Größe und gleichen Eigenschaften sind, ein Beweis, daß ihr Aufbau aus den Molekülen des Stoffes ein gesetzmäßiger gewesen sein muß. Auch die Tatsache, daß geänderte Bildungsbedingungen beim gleichen Stoff eine Aenderung der Größe der Teilchen zur Folge haben, muß als Argument für die Annahme einer durch bestimmte Regeln festgelegten Struktur angesehen werden. Der Zusammentritt der Primärteilchen zum nächsten Verband, zu Sekundärteilchen, erfolgt abermals nach Regeln, die in der besonderen Natur der Substanz begründet sind und ähnlich bilden sich wohl auch die Strukturen höherer Ordnung aus. Das Bildungsgesetz der Primärteilchen kann eine Art Kristallisation sein, dürfte aber in vielen Fällen davon abweichen. Die Gelbildung, der Aufbau der überlagernden Strukturen, kann kein Kristallisationsvorgang sein, weil dies eine Homogenisierung bedeuten würde und das Produkt gerade solche Eigenschaften zeigt, die einer homogenen Zusammensetzung nach der Art kristalliner Gebilde widersprechen. Man braucht nur an die Peptisation zu denken. Die Rückbildung der Ultramikronen in gleicher Zahl und Größe aus Gelen bei der Ueberführung in Sole ist schon ein Beweis, daß die zweite Struktur nicht mehr kristalliner Art sein kann. Es drängt sich vielmehr die Annahme auf, daß auch in den Gebilden, welche man als Primärteilchen bezeichnet, im allgemeinen eine Struktur vorhanden ist, die von der homogenen Anordnung eines Kristalls abweicht.

Die Strukturen, welche Hardy, Bütschli und Quincke mikroskopisch beobachtet haben, sind zweifellos Strukturen höherer Ordnung. Je höher die Ordnung der Strukturen, desto unbeständiger und leichter zerfallend sind sie.

⁷⁾ Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912); Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 125 (1912).

⁸⁾ Odén, Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 78 (1913).

⁹⁾ Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 207 (1912).

Disperse Materie hat sogar das Bestreben, sich makroskopisch regelmäßig zusammenzulagern, diese Strukturen sind aber äußerst unbeständig. Krulla¹⁰⁾ hat an Staubteilchen auf Wasseroberflächen die Beobachtung regelmäßiger Zusammenlagerung gemacht, Zsigmondy¹¹⁾ erwähnt Beobachtungen an der Oberfläche von heißem Kakao oder an ölhaltigen Kolloidmembranen, wo durch dynamische Vorgänge in der Oberfläche die Materie sich vorübergehend regelmäßig anordnet. Solche makroskopische Anordnungen gehorchen gewissen Symmetriegesetzen, sie erscheinen z. B. hexagonal mit drei Symmetrieebenen, trotzdem wird niemand an einen kristallographischen Aufbau denken.

Ganz ähnlich wie Gele verhalten sich amorphe Stoffe, deren Entstehungsbedingungen denen von Gelen verwandt sind. Ein schönes Beispiel dieser Art haben Kohlschütter und Walter¹²⁾ durch ihre Untersuchungen am gebrannten Kalk erbracht. Wenn Kalziumoxyd durch Glühen aus Verbindungen hergestellt wird, die kristalliner Natur sind, z. B. Karbonat, Nitrat, Oxalat usw., wird durch den Glühprozeß das Raumgitter der Substanz zerstört. Es treten Atomgruppen in Form von Gasen aus und das zurückbleibende Skelett kondensiert sich, ein Vorgang, welcher der Kondensation an die Seite zu stellen ist, die bei der Gelatinierung von Solen statthat. Je nach der Verbindung, welche als Ausgangsmaterial dient und je nach den Bedingungen, unter denen die Gasaustreibung stattfindet, erfolgt die Kondensation unter anderen Umständen. Rasches Erhitzen und hohe Temperatur werden eine plötzliche Kondensation zur Folge haben und voraussichtlich kleine Primärteilchen ergeben, langsames Erhitzen und niedrige Temperatur werden einen allmählichen Gasaustritt und damit die Ausbildung größerer Teilchen hervorrufen. Die Art der Verbindung ist insoweit maßgebend, als je nach der Natur derselben ein größerer oder kleinerer Gasaustritt stattfindet und die Zersetzungstemperatur verschieden hoch ist. Beim Hydroxyd tritt nur Wasserdampf aus, die Zersetzungstemperatur liegt bei 450 Grad, beim Oxalat entspringen drei gasförmige Verbindungen, die Zersetzungstemperatur ist niedrig. Es ist also zu erwarten, daß sich die verschiedenen Kalziumoxydpräparate, trotzdem sie chemisch dieselbe Verbindung darstellen, verschieden verhalten würden. Die bei-

den genannten Forscher konnten nachweisen, daß im Verhalten der einzelnen Kalke bedeutende Unterschiede bestehen, nicht nur physikalischer, sondern auch chemischer Art. Die Wasseraufnahme, die entsprechende Volumveränderung, Sedimentation usw., zeigen beträchtliche Abweichungen, je nach der Herkunft und der Geschichte des Präparates. Aus den Untersuchungen geht aber außerdem hervor, daß die Struktur erster Ordnung nicht die einzige Struktur sein kann, die im Kalziumoxyd vorhanden ist. Man muß mindestens noch eine Struktur zweiter Ordnung annehmen und die auffälligen makroskopischen Unterschiede in den Präparaten legen den Schluß nahe, daß die Struktur zweiter Ordnung noch von weiteren Diskontinuitäten gesetzmäßiger Art bis ins makroskopische Gebiet hinein überlagert wird. Wenn man das Kalziumoxyd verschiedener Herkunft mehrmals durch chemische Verbindungen, z. B. das Hydroxyd, hindurchführt und immer wieder durch Glühen entwässert, nähern sich die anfänglich weit abliegenden Maßzahlen für den Vorgang allmählich um schließlich nahezu gleich zu werden. Die Präparate haben beinahe gleiche Eigenschaften angenommen. Es ist dies nur so zu erklären, daß hierbei in der Substanz eine Struktur höherer Ordnung allmählich zerstört wird und die Zerlegung bis auf Teilchen ähnlicher Art stattgefunden hat. Die Primärteilchen sind wieder durch größere Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet, die Strukturen höherer Ordnung zerfallen viel leichter. Die makroskopischen Strukturen sind sehr wenig beständig. Die einzelnen Präparate stellen verschieden feine Pulver dar, gebrannter Kalk feste Stücke; die Unterschiede verschwinden schon bei der Behandlung mit Wasserdampf.

Vor kurzer Zeit hat Hess¹³⁾ zusammenfassende Mitteilungen über die innere Reibung von gelatinierenden Lösungen gemacht. Er beobachtete, daß sich in 1,5prozentigen Stärkelösungen bereits Strukturen ausbilden. Wird eine Schale, welche eine solche Lösung enthält, in rotierende Bewegung versetzt und dann der Ruhe überlassen, so kreist die Flüssigkeit im Bewegungssinn weiter. Der Ruhezustand kommt aber nicht dadurch zustande, daß diese Bewegung allmählich aufhört, sondern es tritt ein Pendeln um die Ruhelage ein, das offenbar von elastischen Kräften herrührt, die in der zähen Flüssigkeit auftreten. Diese Kräfte setzen aber die Ausbildung von Strukturen voraus und zwar Strukturen höherer Ordnung, denn die bloße

¹⁰⁾ Krulla, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 126 (1909).

¹¹⁾ Zsigmondy, Kolloidchemie, 108 (1918).

¹²⁾ Kohlschütter und Walter, Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 159 (1919).

¹³⁾ Hess, Koll.-Zeitschr. 27. 154 (1920).

Anwesenheit von Primärteilchen kann solche Erscheinungen nicht hervorrufen.

Auch manche andere Erscheinungen führen zur Annahme, daß sich bereits in zähen Medien, die noch nicht gelatinieren, Strukturen überlagernder Art ausbilden, daß solche Strukturen demnach schon in tropfbaren Flüssigkeiten vorkommen. So erklärt sich die Zunahme der Viskosität verdünnter Gelatinelösungen mit der Zeit am leichtesten mit der Entstehung von Strukturen, die Viskositätsmessungen an Blut lassen die gleiche Vermutung zu. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Unterschiede, welche beim Messen der Zähigkeit mit der schwingenden Scheibe und mit der Kapillare erhalten worden sind ¹⁴⁾, durch die Gegenwart von Strukturen in lyophilen Kolloiden ihre Erklärung finden. Die Entstehung von Teilchenverbänden scheint ganz allgemein die Viskositätszunahme in kolloiden Medien zu begleiten.

Die Ausbildung der Strukturen muß sich am besten an Vorgängen verfolgen lassen, bei denen eine langsame Viskositätszunahme stattfindet. Die Koagulation von Kolloiden ist mit einem solchen Zähigkeitsanstieg verbunden, jedoch geht er im allgemeinen zu rasch vor sich. Hingegen verläuft die Koagulation von Systemen, die an der oberen Grenze des kolloiden Gebietes stehen, schon recht langsam und es war zu erwarten, daß sich in solchen Medien der Vorgang besser beobachten ließ. Eine geeignete Substanz fand der Verfasser in einer Trübung, deren Eigenschaften an anderer Stelle ¹⁵⁾ näher beschrieben wurden.

In der Nähe des Ortes Gaura in Siebenbürgen kommt ein zersetztes Eruptivgestein, eine Seifenerde vor, aus der eine Suspension von stark hydratisiertem Aluminiumsilikat gewonnen werden kann. Dieses System steht an der Grenze zwischen groben Dispersionen und Kolloiden und zeigt alle Uebergangserscheinungen, speziell auch eine Gelatinierung und eine Koagulation. Die Lösung ist im verdünnten Zustand (etwa 0,1 prozentig) im durchfallenden Licht klar, von gelblicher Färbung, im auffallenden Licht trüb und gelblichweiß gefärbt. Sie besitzt bei geringer Konzentration, wie aus nachstehender Kurve hervorgeht, fast dieselbe Viskosität wie das Dispersionsmittel, ist vollkommen stabil und hält sich, wenn sie vor Staub geschützt wird, jahrelang unverändert. Gehaltreichere Lösungen erscheinen auch im durch-

fallenden Licht trüb und undurchsichtig. Die Erhöhung der Konzentration (c = Trockenrückstand in Gewichtsprozenten) bewirkt anfangs einen langsamen, später immer schnelleren Anstieg der Viskosität (φ = Ablaufzeit in Sekunden), das typische Verhalten der Emulsoide. Bei der Temperatur $\tau = 20$ Grad erhält man im Viskosimeter V_1 , dessen Wasserwert bei dieser Temperatur 83,2'' beträgt:

| | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| c | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| φ | 83,2 | 90 | 107,2 | 128,6 | 156,4 | 194,8 |
| c | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | |
| φ | 233,4 | 302,8 | 393 | 519,8 | 865,4 | |

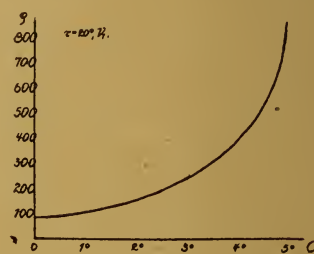


Fig. 1

Das System ist daher als ein hydratisiertes Suspensoid zu bezeichnen. Die Hydratation ist sehr beträchtlich, weil der Verlauf der Kurve das gleiche Bild ergibt, wie wenn ein Emulsoid vorliegen würde. Bei weiterem Eindampfen erhält man ein glänzendes Gel vom Aussehen eines Fettes, das sich ziemlich vollständig wieder in Wasser verteilen läßt. Der Ladungssinn der Teilchen ist negativ. Wie a. a. O. ausgeführt wird, stellt die Substanz eine Sorptionsverbindung zwischen kolloider Kieselsäure und kolloidem Aluminiumhydroxyd dar. Die beiden Bestandteile sind im freien Zustand entgegengesetzt geladen, die Kieselsäure negativ, das Aluminiumhydroxyd positiv. In der Kombination überwiegt der Einfluß der Kieselsäure, entsprechend ihrer größeren Menge. Bei Anlegung einer Potentialdifferenz geht die Wanderung jedoch nur langsam vor sich, was außer durch die beträchtliche Größe der Teilchen auch durch die Kleinheit der Ladung verursacht werden dürfte. In Uebereinstimmung mit dieser Annahme steht die Tatsache, daß die Trübung schon gegen relativ kleine Elektrolytkonzentrationen empfindlich ist. Ebenso ist der Sorptionskomplex zwar in einem schwachen elektrischen Feld beständig, wird aber durch ein stärkeres Feld zerstört.

Gann ¹⁶⁾ untersuchte die Koagulation von Aluminiumhydroxydsolen und fand, daß ein

¹⁴⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); 8, 34 (1911); 11, 280, 284 (1912); 12, 238 (1913); 13, 88, 85 (1913).

¹⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 27, 69 (1920).

¹⁶⁾ Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

Schwellenwert der Konzentration besteht, unterhalb dessen eine Wirkung des Elektrolyten nicht merklich in Erscheinung tritt, die Viskosität sich also innerhalb der zur Messung zur Verfügung stehenden Zeit nicht ändert. Es ist dies auf den hohen Wert des Konzentrationskoeffizienten α zurückzuführen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch an der untersuchten Trübung. Wie vorauszusehen, ist das System gegen Elektrolyte nicht so empfindlich wie typische Suspensionen, aber immerhin weit empfindlicher als grobe Dispersionen. Eine fünfprozentige Lösung zeigte auf Zusatz des gleichen Volumens einer zehnprozentigen Natriumchloridlösung sogleich starke Gerinnung und Ansteifung zu einem Koagel, so daß man das Gefäß umkehren konnte, ohne auszugießen. Wurde das fünffache Volumen der Silikatlösung genommen, so trat erst nach fünf Stunden Gerinnung ein, beim Verhältnis 25:1 nach 40 Stunden. Der Konzentrationskoeffizient ist bei Natriumchlorid also groß, aber nicht so sehr wie bei typischen Kolloiden. Zehnprozentige Kaliumkarbonatlösung gibt ein ähnliches Resultat. 20 ccm des 50prozentigen Sols ergeben mit 12 ccm der Karbonatlösung in 45 Minuten vollständige Gerinnung, 11 ccm in 80', usw., endlich 6 ccm in 21 Stunden. Verfolgt man den Vorgang messend, so zeigt sich, daß fünf Millimol Kaliumhydroxyd per Liter in der Flüssigkeit keinerlei Zähigkeitsänderungen mit sich bringen, auch wenn man die Beobachtungszeit auf sechs Monate ausdehnt, wie dies bei zwei Proben geschehen ist. Bei einer Elektrolytkonzentration von zehn Millimol KOH verläuft die Koagulation bereits mit meßbarer Geschwindigkeit, bei 25 Millimol ist die Geschwindigkeit der Zustandsänderung bereits so groß, daß sie eine genaue messende Verfolgung kaum mehr gestattet.

In der chemischen Zusammensetzung und im Ursprung ähnelt das untersuchte Sol den Tonsuspensionen, wiewohl seine Hydratation bedeutend größer ist und demgemäß seine physikalischen Eigenschaften andere sind. Tontrübungen zeigen nun bei einem Zusatz von OH-Ionen zunächst eine Verminderung der Viskosität; wenn die Menge der OH-Ionen vergrößert wird, macht sich ein beträchtlicher Anstieg der Zähigkeit geltend und hierauf folgt bei weiterer Zunahme der OH-Ionenkonzentration wieder ein Abfall. Während Böttcher¹⁷⁾ diese Erscheinung teils durch die elektrostatische Wirkung der Hydroxylionen auf die negativ ge-

ladenen Tonteilchen, teils mit Hilfe der Adsorption von undissoziiertem Alkali auf der Oberfläche der Tonteilchen erklärte, schloß Neubert¹⁸⁾ aus seinen Versuchen, daß für die an Tonsuspensionen beobachteten Erscheinungen neben Adsorption und Quellung besonders die Gegenwart von Humussäure verantwortlich gemacht werden muß. Schon J. Gann¹⁹⁾ konnte an Aluminiumhydroxydsolen keine Beobachtung machen, welche auf eine Umkehrung in der Wirkung koagulierender Zusätze bei Zunahme der Koagulatorkonzentration schließen läßt; allerdings ist das Aluminiumhydroxydsol positiv geladen. Aber auch an der vorliegenden Trübung, die wie eine Tonsuspension negative Ladung trägt, läßt sich kein Maximum oder Minimum der Zähigkeit bei steigender OH-Ionenkonzentration feststellen. Da in der untersuchten Substanz offenbar eine Tonsuspension reinsten Art ohne Beimengung von Verunreinigungen, wie Humussäure, vorliegt, ist dieses Verhalten einerseits als Beweis für die Richtigkeit der Annahme Neubert's, andererseits aber auch als Beleg für die vollständige Reinheit des Sols anzusehen. Der Koagulationsvorgang der Trübung wird daher durch andere Vorgänge nicht überlagert und vollzieht sich in regelmäßiger Weise. Das gewählte System war demnach für die Untersuchung des Koagulationsvorganges geeignet.

Im Zusammenhang mit dieser Frage sollte festgestellt werden, inwieweit die Silikattrübung gegen Schutzwirkungen durch organische Kolloide empfänglich sei. Wenn diese Wirkung sich stark äußerte, so wäre die Trübung immerhin kein einwandfreies Versuchsobjekt gewesen, mit Rücksicht auf die Resultate, welche Neubert²⁰⁾ bei seinen Untersuchungen über Tonsuspensionen erhalten hatte, denen absichtlich Schutzkolloide zugesetzt waren. Die erhaltenen Resultate waren jedoch negativ. 20 ccm der Trübung ergaben mit 5 ccm einer 0,5prozentigen Leimlösung eine Koagulation, wiewohl der Leim vollkommen neutral war. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß der Leim koagulierende Salze enthält, wurde der Versuch mit 1 ccm 0,01prozentiger Gelatinelösung wiederholt. Es trat zwar keine Koagulation ein, doch ließ sich auch keine Schutzwirkung konstatieren; die Fällung durch NaCl-Lösung trat in den mit Gelatine versetzten Proben immer schneller ein als in den reinen Proben. Versuche mit einem Zusatz von 0,1 ccm einer 0,01prozentigen Ge-

¹⁸⁾ Neubert, Kolloidchem. Beih. 4, 261 (1912).

¹⁹⁾ Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

²⁰⁾ Neubert, Kolloidchem. Beih. 4, 261 (1912).

¹⁷⁾ Böttcher, Sprechsaal 42, 117 (1909).

latingelösung zu 20 ccm Trübung ergaben überhaupt keine erkennbare Wirkung; die Koagulation mit NaCl erfolgte ebenso schnell wie bei den unversetzten Proben. Neutrale Gelatine zeigt negative Ladung. Da möglicherweise an der Unempfindlichkeit der Trübung, an dem Versagen der Schutzwirkung, der Ladungssinn schuldtragend sein konnte, wurde die 0,01 prozentige Gelatinelösung mit dem gleichen Volumen $\frac{n}{100}$ HCl zur Aufladung versetzt. Der Zusatz von 1 ccm hiervon zu 20 ccm Trübung äußerte seine Wirkung im Vergleich zu vorhin zwar dadurch, daß die Koagulation mit NaCl nun nicht mehr beschleunigt wurde, jedoch war gegenüber den reinen Proben weder eine Verzögerung noch eine Beschleunigung des Vorganges zu erkennen. Es ergibt sich sonach, daß die Trübung auch weitgehend unempfindlich gegen eine Schutzwirkung war; die Koagulationsvorgänge mußten sich daher an diesem Material besonders klar ausprägen. Das störende Auftreten von Nebenerscheinungen brauchte nicht befürchtet zu werden.

Die Messung der Koagulationsgeschwindigkeit geschah wie bei Gann und Neubert durch Messung der Zähigkeit. Entsprechend der Möglichkeit, die Schärfe der Messung an dem reinen Präparat weiter zu treiben, als es die Prüfung von Tonsuspensionen gestattet, wurde nach dem Vorgange Gann's die Viskosität mit dem Ostwald'schen Viskosimeter gemessen. Die erhaltenen Werte geben den komplexen Widerstand an, den die Teilchen des Systems ihrer Verschiebung entgegensetzen. Es wurde also der Deformationswiderstand einschließlich der inneren Reibung nach Hess²¹⁾, die Viskosität im Sinne von Ostwald's gemessen.

Schon die ersten Versuche ergaben Anhaltspunkte in der erwarteten Richtung. Die Trübung wurde mit solchen Mengen Elektrolyt versetzt, welche nach der vorhergehenden Prüfung mit dem freien Auge keine Koagulation mehr ergeben hatten, also zu Lösungen führten, die

eine Zeit lang stabil blieben. Diese Konzentrationen waren indes noch immer groß und ergaben sofort einen hohen Anstieg der Viskosität. Die Messungen zeigten nun, in der bekannten Weise im Thermostaten durch wiederholtes Hochsaugen der Flüssigkeit in die Kugel durchgeführt, keine Zunahme, sondern eine stetige, sich einem Endwert nähernde Abnahme der Zähigkeit. Die relativen Zeiten, zu denen die Messung stattfand, sind hier nicht besonders angeführt, da sie für den Verlauf gegenstandslos sind und die Messungen hintereinander durchgeführt wurden. Das benützte Viskosimeter V₁ hatte bei 20 Grad den Wasserwert 1'23 $\frac{1}{5}$ ". Die Messungen wurden jeweils solange fortgesetzt, bis einigemale derselbe konstante Wert hintereinander erhalten wurde. Wiedergegeben sind sie immer nur bis zu jenem Punkt, wo die Wiederholung einsetzt.

Der Endwert ist um so kleiner, je größer das Verhältnis $\frac{\text{Silikat}}{\text{Lauge}}$ ist, d. h., je weniger Koagulator auf die gleiche Menge des Dispersoids kommt.

Bereits N. Ishizaka²²⁾, der erstmalig die Koagulationsgeschwindigkeit von Aluminiumhydroxydsolen mit Hilfe des Viskosimeters nach Ostwald gemessen hat, erwähnt, daß am Ende jeder Messungsreihe beim wiederholten Hochsaugen der Flüssigkeit die maximale Zähigkeit, welche schließlich erreicht worden war, mit jeder weiteren Messung abnahm, um endlich einen angenähert konstanten Wert zu erreichen. Gann²³⁾, der die Untersuchungen Ishizaka's fortgesetzt und ausgebaut hat, bemerkt, daß man beim Aufsaugen sehr vorsichtig sein müsse. Wenn man die Flüssigkeit, besonders gegen das Ende der Koagulation, mehrmals durch die Kapillare laufen lasse, könne die Zähigkeit abnehmen, da die Gelstruktur der Kolloidteilchen mehr oder weniger zerrissen werde. Die vorangeführten Versuche bestätigen nicht nur diesen Befund, sie zeigen vielmehr, daß man auf diesem Wege zu

²²⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 100 (1913).

²³⁾ Gann, Koll.-Beih. 8, 75 (1916).

| Gehalt der Lösung in Proz. | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | Verhältnis Silikat NaOH | Endwert (φ) |
|-------------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------|
| NaOH | Silikat | Messung (φ) | | | | | | |
| 0,050 | 4,350 | 21'41 $\frac{2}{5}$ " | 20'20 $\frac{3}{5}$ " | — | — | — | 870 | 1220,6 |
| 0,048 | 4,405 | 18'22 $\frac{4}{5}$ " | 17'43" | 16'55 $\frac{1}{5}$ " | 16'12 $\frac{4}{5}$ " | 16'8" | 918 | 968 |
| 0,045 | 4,435 | 13'55 $\frac{3}{5}$ " | 11'41 $\frac{2}{5}$ " | 10'48 $\frac{3}{5}$ " | 10'33 $\frac{4}{5}$ " | 10'25 $\frac{4}{5}$ " | 986 | 625,8 |
| 0,044 | 4,444 | 11'25 $\frac{4}{5}$ " | 10'40 $\frac{1}{5}$ " | 9'35 $\frac{4}{5}$ " | 9'35 $\frac{2}{5}$ " | — | 1010 | 575,4 |

²¹⁾ Hess, Koll.-Zeitschr. 27, 154 (1920).

einem unklaren Endresultat kommt. Die Elektrolytzusätze, welche vorstehend gemacht worden sind, waren so groß, daß bis zum Beginn der Messungen die Koagulation schon ziemlich weit vorgeschritten war. Bei der Koagulation der Trübung hatten sich nun zunächst Primärteilchen gebildet, eine Struktur erster Ordnung, für die Substanz und die Umstände der Fällung charakteristisch. Diese Primärteilchen sind zweifellos von weit geringerem Durchmesser als die Kapillare des Viskosimeters (etwa 0,5 mm). Wenn sie in der koagulierenden Lösung die einzige Struktur gebildet hätten, wäre eine Veränderung der Zähigkeit durch das Hochsaugen der Flüssigkeit in der Kapillare ausgeschlossen. Die Tatsache, daß eine solche Veränderung eintritt, beweist, daß sich bei der Koagulation gleichzeitig Strukturen höherer Ordnung ausgebildet haben. Die Strukturen, deren allmähliche Zerstörung beim wiederholten Durchlaufen der Kapillare den Abfall der zuerst gemessenen Viskosität bedingen, sind offenbar von höherer als zweiter Ordnung, da der Kapillardurchmesser auch groß ist im Vergleich zu den Abmessungen, die man an Sekundärteilchen voraussetzen muß. Die Ablaufzeiten streben einem Endwert zu, der für jene Strukturentwicklung gilt, deren Elemente von derselben Größenordnung sind wie der Querschnitt der Kapillare. Dieser Endwert ist sehr genau definiert. Er kann bei beliebig häufiger Wiederholung des Versuches immer wieder erhalten werden, ein Beweis, daß durch den Kapillarenquerschnitt ein ganz bestimmtes Strukturgebiet begrenzt wird, das stets in gleicher gesetzmäßiger Weise zur Ausbildung gelangt. Die besondere Art der Strukturentwicklung muß aber sehr bedeutend von der Zusammensetzung der Lösung abhängen, denn die erreichten Endwerte sind je nach dem Gehalt der Lösungen (Verhältnis Silikat : Lauge) sehr verschieden. Durch Auftragen auf eine Kurve kann man sich leicht davon überzeugen, daß sie eine regelmäßige Anordnung zeigen. In jeder der einzelnen Lösungen ist die Strukturentwicklung anders, die Abgrenzung nach der räumlichen Ausdehnung der Elemente muß daher jedesmal einen anderen Endwert ergeben. Durch genügend häufiges Durchsaugen, es genügen wenige Wiederholungen, werden alle Strukturen, die höherer Ordnung sind als diese Grenzstruktur, zerstört.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob dem koagulierten System die Neigung inneohnt, die zerstörte Struktur nachzubilden, wenn es wieder der Ruhe überlassen wird, ob also die Strukturen nur das Produkt einer augen-

blicklichen, günstigen Konstellation bei der Koagulation selbst sind oder ob sie das Produkt einer in der Substanz und in den Teilchen und Teilchenverbänden konstant wirkenden Kraft sind, vergleichbar dem Kristallisationsbestreben von Kristalloiden. Es wurde daher eine Lösung bereitet, zur Koagulation gebracht und bis zum konstanten Endwert hochgesaugt. Um eine weitgehende Zerstörung der Struktur hervorzurufen, wurde ein Viskosimeter V_2 mit enger Kapillare benutzt, von dem weiter unten noch die Rede ist. Die Ziffern haben in ihrer Aufeinanderfolge dieselbe Bedeutung wie in der vorstehenden Tabelle.

0,043 4,382 31'13 $\frac{3}{5}$ " 20'52 $\frac{2}{5}$ " 17'57"
17'6 $\frac{1}{5}$ " 16'57 $\frac{2}{5}$ "

Infolge der engen Kapillare ergibt sich ein besonders starker Abfall der Zähigkeit. Die Lösung wurde nun im Thermostaten bei 20 Grad zur Vermeidung der Wasserverdunstung sorgfältig verschlossen, durch fünf Tage sich selbst überlassen und nachher wieder gemessen:

28'84 $\frac{4}{5}$ " 24'4 $\frac{4}{5}$ " 21'20 $\frac{2}{5}$ " 20'55"

Nach dreitägiger Ruhe, wie oben, ergab sich:

27'17" 23'50 $\frac{1}{5}$ " 22'64 $\frac{4}{5}$ " 21'42"

Nach weiteren sechs Tagen wurde neuerdings gemessen:

28'1 $\frac{1}{5}$ " 23'49" 21'33 $\frac{3}{5}$ " 21'17 $\frac{1}{5}$ "

Während der ersten fünf Ruhetage hat noch eine innere Durchbildung der Struktur, eine innigere Verbindung der einzelnen Teilchen stattgefunden, wie der Umstand beweist, daß nachher ein höherer Endwert der Zähigkeit konstant erreicht wurde. Aber von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß die zerstörte Struktur höherer Ordnung sich nachzubilden bestrebt ist. Die zerrissenen Teilchenverbände verwachsen im Zustand der Ruhe wieder gleich Wunden an lebenden Organismen. Diese Nachbildung erfolgt nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten, da sich im Viskosimeter immer wieder nach genügend langem Rasten die gleichen Anfangswerte ergeben. Das Zustandekommen der Nachbildung muß in einem Bestreben der amorphen Substanz zu suchen sein, sich regelmäßig zu höheren Verbänden zu vereinigen, ganz analog dem Kristallisationsbestreben in Systemen, die zur Kristallisation befähigt sind. Der Materie wohnt also auch dann ein Bestreben nach gesetzmäßiger Anordnung inne, wenn sie nicht kristallisationsfähig ist. Auch die Lagerung der Teilchen und Teilchenverbände in amorphen Substanzen wird von bestimmten Regeln beherrscht. Es ergeben sich hier vielleicht Einblicke in die

Kräfte, welche den Aufbau organisierter Substanz aus den Kolloiden der Zellflüssigkeit bedingen.

Die Neubildung der Struktur setzt sofort ein, wenn die Lösung zur Ruhe gekommen ist. Dies ließ sich mit Hilfe eines Viskosimeters V_3 zeigen, das an Stelle der einen Kugel oberhalb der Kapillare drei solcher Kugeln übereinander trug, die durch kurze Glasröhrchen von einander getrennt und von fast vollkommen gleicher Größe waren. Die Ablaufmarken an den Röhrchen waren so gewählt, daß die durch sie eingeschlossenen Kugelinhalte für alle drei Kugeln gleich waren. Der Wasserwert der Kugeln für Messungen bei 20 Grad betrug dann $1'8\frac{4}{5}''$. Zur Messung gelangte eine Lösung von 2,75 Proz. Trockengehalt an Silikat und zehn Millimol KOH im Liter. Sie wurde solange in die unterste Kugel hochgesaugt, bis ein konstanter Endwert erreicht war. Dann wurden alle drei Kugeln gefüllt und die Ablaufzeit gemessen. Die Resultate waren: $K_1:K_2:K_3 = 180,8:183,9:188,9$. Die Zeit, welche beim Abfließen der einzelnen Kugeln verstreicht, genügt also, um bereits eine merkliche Strukturnachbildung hervorzurufen.

Die Ausbildung überlagernder Strukturen ist an typischen Suspensoiden bisher noch nicht beobachtet worden. Alle Beobachtungen dieser Art beziehen sich auf typische Emulsoide oder auf Pseudoemulsoide, das sind solche Suspensioide, die infolge weitgehender Hydratation den Emulsoiden in ihrem ganzen Verhalten ähnlich geworden sind. Nun ist der Teilchenabstand in Solen gleicher Konzentration an Trockensubstanz bei Suspensoiden bedeutend größer als bei Emulsoiden oder Pseudoemulsoiden, wo die Teilchen durch die großen Wasserhüllen, welche sie umgeben, an Umfang beträchtlich zugenommen haben und daher einander näher stehen. Es ist also wahrscheinlich, daß eine Vorbedingung zur Entstehung überlagernder Strukturen in der größeren Volumkonzentration der gequollenen Masseteilchen (Teilchen + unfreie Wasserzone) der Emulsoide zu suchen ist, in einer räumlich dichteren Lagerung der Teilchen mit ihren großen Wasserhüllen. In verdünnten Lösungen müßte daher die Ausbildung der Struktur behindert oder mindestens eingeschränkt sein. Demgemäß wurde das Verhalten verdünnter Trübungen untersucht. Für die verdünnteren Lösungen war das bisher benutzte Viskosimeter V_1 , wie sich bald herausstellte, zu wenig genau, die Kapillare war von zu großem Querschnitt. Es fand daher ein zweites Instrument V_2 Anwendung, das eine beträchtlich längere Ablauf-

zeit hatte. Die Kugel des Viskosimeters war, wie oben bei V_3 beschrieben, auf das gleiche Volumen geeicht wie die Kugel von V_1 . Der Wasserwert von V_2 bei 20 Grad betrug $2'33,5''$. Den nachstehenden Zahlen kommt in ihrer Aufeinanderfolge dieselbe Bedeutung zu wie in der oben stehenden Tabelle:

| | | | | |
|-------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0,010 | 0,195 | $2'57\frac{2}{5}''$ | $2'57\frac{3}{5}''$ | — |
| 0,019 | 0,190 | $2'55''$ | $2'54''$ | $2'53\frac{1}{5}''$ |
| 0,028 | 0,186 | $2'57\frac{3}{5}''$ | $2'57\frac{1}{5}''$ | — |
| 0,036 | 0,181 | $2'52\frac{2}{5}''$ | $2'53''$ | — |
| 0,044 | 0,178 | $2'52\frac{1}{5}''$ | $2'52\frac{1}{5}''$ | — |
| 0,060 | 0,170 | $2'49''$ | $2'48\frac{2}{5}''$ | — |

Die Versuche zeigen zunächst, daß in so verdünnten Lösungen die Zunahme der Viskosität auch bei vollständiger Koagulation nur sehr gering ist, viel geringer, als der entsprechende Unterschied bei konzentrierteren Lösungen. Die Flüssigkeit besitzt auch nach vollständiger Koagulation noch immer beinahe die Zähigkeit des reinen Dispersionsmittels. Von einer größeren Annäherung der Teilchen kann also hier nicht mehr gesprochen werden. Der Elektrolytzusatz war bei allen Versuchen groß genug, um eine rasche Koagulation zu gewährleisten. Sie war vollendet, als die Messungen begannen. Bei allen untersuchten Proben zeigt sich nun, daß die überlagernden Strukturen nicht mehr in der gleichen Weise ausgebildet sind, wie in der ersten Versuchsreihe. Nur bei Versuch 2 ist noch ein deutlicher Abfall der Zähigkeit bei dreimaliger Wiederholung zu erkennen, die übrigen Proben verändern den Zähigkeitswert bei mehrmaligem Durchsaugen nicht mehr. Der Teilchenabstand hat also einen beträchtlichen Einfluß auf die Ausbildung der Strukturen höherer Ordnung. Entweder sind nun die Strukturen, deren Elemente in ihrer Ausdehnung die Größenordnung des Kapillarquerschnittes übersteigen, so leicht zerstörbar, daß sie schon beim ersten Aufsaugen vollständig zerfallen und nur mehr die nächst niedrige Struktur erhalten bleibt oder aber, die Ausbildung der Strukturen bleibt bei Diskontinuitäten stehen, die den Querschnitt der Kapillare an Ausdehnung nicht erreichen. Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß das erste der Fall ist.

Die Frage zu entscheiden, wurde ein Viskosimeter V_4 verwendet, das an Stelle des engen Ansatzrohres ober der Kugel, in welche man die Lösung zur Messung saugt, ein weites Rohr trug. Das Rohr hatte an der Stelle des Ueberganges zur Kugel keine Verengung, wie sie die gewöhnlichen Viskosimeter zwecks genauer Ablesung tragen, sondern eine breite Oeffnung

in die Kugel. Man konnte also bequem mit einer Pipette in die Kugel langen. Die Kapillare war von einem ähnlichen Querschnitt wie bei V_1 . Von einer Pipette wurde die Spitze abgeschnitten, so daß eine Oeffnung von 2 mm Durchmesser entstand. Auf einfache Weise war es nun möglich, die koagulierenden und koagulierten Lösungen „jungfräulich“ zur Messung zu bringen, wobei natürlich Strukturen in makroskopischen Dimensionen, deren Elemente eine Größenausdehnung von über 2 mm hatten, nicht mehr zur Geltung kamen. Die Lösung wurde in einem Kölbchen im Thermostaten bereitet und mit der Pipette aufgenommen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde normal unten in das Viskosimeter eingefüllt und soweit hochgesaugt, daß gerade die Kapillare gefüllt war; darauf wurde der eine Schenkel zur Vermeidung des Rückfließens der Flüssigkeit fest verschlossen und der Rest mit der Pipette direkt in die Meßkugel eingetragen. Die Flüssigkeitssäule war nun zusammenhängend; durch Oeffnen des geschlossenen Schenkels konnte die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt und die Messung ausgeführt werden. Selbstverständlich konnten mit dem Viskosimeter V_4 auch gewöhnliche Messungen durch Hochsaugen vorgenommen werden. Die Kugel war wieder mit Hilfe einer Volumenmarke nach V_1 geeicht, der Wasserwert bei 20 Grad betrug $1'28\frac{2}{5}''$.

Für die folgenden Versuche wurde eine Silikatlösung benutzt, die 1,26 Proz. Trockensubstanz enthielt. 20 ccm davon wurden jeweils mit 1 ccm einer KOH-Lösung versetzt, deren Titer so gewählt war, daß die gemischte Lösung 10 Millimol KOH im Liter enthielt. Die Elektrolytkonzentration n betrug demnach 10 Millimol, die Konzentration c des Dispersoids nach der Mischung 1,2 Proz. Die erste Messung betrifft die „jungfräuliche“ Lösung, die späteren die hochgesaugte Flüssigkeit:

| | | | | |
|----------|----------------------|---------|--------------------|--------------------|
| Probe 1: | $2'2\frac{2}{5}''$ | $2'2''$ | $2'1\frac{3}{5}''$ | — |
| „ | $2:2'2\frac{2}{5}''$ | $2'2''$ | $2'1\frac{4}{5}''$ | $2'1\frac{3}{5}''$ |

Es ist somit auch in den verdünnten Lösungen nach der Koagulation eine Struktur nachweisbar, deren Elemente den Kapillardurchmesser an Ausdehnung übertreffen. Schon Gann²⁴⁾ hat Ähnliches vermutet, aber nicht die richtige Deutung seiner Beobachtungen gefunden. Mit Hilfe der drei Viskosimeter ließ sich die Frage auch auf eine andere Art prüfen. Biltz und

Steiner²⁵⁾, Ishizaka²⁶⁾ und Gann²⁷⁾ sind der Ansicht, daß man durch hinreichend häufiges Durchsaugen oder aber durch Schütteln oder durch eine gleichmäßige Vorbehandlung in der Kapillare zu einem konstanten reproduzierbaren Zähigkeitswert kommen kann. Dies trifft wohl für ein und dasselbe Meßinstrument zu, kann aber keineswegs eine für die gemessene Flüssigkeit unabhängig konstante Größe liefern, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen. Der Wasserwert der drei Viskosimeter bei 20 Grad ist, wenn man sie nach der Kapillarenweite ordnet: $V_1:V_4:V_2 = 83,2:88,4:153,5$. Will man Zahlenwerte, die bei den drei verschiedenen Instrumenten erhalten worden sind, miteinander vergleichen, so kann man sie durch Multiplikation mit dem Reduktionsfaktor auf eines der drei Instrumente reduzieren. Die Reduktionsfaktoren von V_4 und V_2 und V_1 für Messungen bei 20 Grad sind:

$$V_4 \dots\dots \frac{83,2}{88,4}, \quad V_2 \dots\dots \frac{83,2}{153,5}.$$

Die Lösung $c = 1,2$ und $n = 10$ wurde vier Tage lang sich selbst überlassen, damit die Struktur sich vollkommen nachbilden konnte. Nachher wurde sie in den drei Viskosimetern durch Hochsaugen gemessen. Während der vielen hundert Messungen, die im Laufe der ganzen Untersuchung gemacht wurden, kam es mitunter vor, daß durch irgend einen Umstand die Temperatur des Thermostaten nicht genau 20 Grad, sondern einige Zehntel Grade mehr oder weniger betrug. Um in solchen Fällen nicht durch Zuwarten Zeit verlieren zu müssen oder aber um nicht eine Probe, die gerade zu einer solchen Zeit zur Messung kommen sollte, mit bedeutendem Zeitverlust wiederholen zu müssen, was mitunter die Arbeit um eine Woche zurückwarf, wurde nach Versuchen eine empirische Reduktionstabelle ausgearbeitet, mit Hilfe welcher jeweils die Abweichungen der Temperatur berücksichtigt werden konnten. Man war so in der Lage, die Messungswerte auch dann auf 20 Grad zurückzuführen, wenn sie bei einer etwas darüber oder etwas darunter liegenden Temperatur erhalten worden waren. Von dieser Reduktion wird im folgenden öfters Gebrauch gemacht werden.

$c = 1,2$, $n = 10$, V_1 , hochgesaugt: $2'24\frac{4}{5}''$.

Die Messungen wurden ohne Unterbrechung fortgesetzt. Unter beständigem Zurückgehen

²⁵⁾ Biltz u. Steiner, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 500 (1910).

²⁶⁾ Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 100 (1913).

²⁷⁾ Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 75 (1916).

²⁴⁾ Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 76 (1916).

näherte sich q einem Endwert, der nach 23 maligem Saugen durch die Kapillare erreicht war: $\lim q = 2'21\frac{1}{5}''$. Die Temperatur während des Versuches betrug $\tau = 19,3$ Grad. Durchlaufendzeit 141,2'', reduziert auf 20 Grad . . . 140,2''. Dieselbe Lösung in $V_2: 4'7\frac{4}{5}''$; nach 13 Mes-

sungen Konstanz: $3'32''$. $\tau = 19,2^\circ$; $\lim q = 212''$, bzw. $210,3''$ für 20° . Dieselbe Lösung in $V_4: 2'46\frac{3}{5}''$; Konstanz nach zehn Messungen $2'22''$, $\tau = 18,4^\circ$. $\lim q = 142''$, bzw. $139,7$ bei 20° .

Die erhaltenen Werte, auf V_1 reduziert, ergeben:

$\lim q$ bei 20 Grad C, bezogen auf V_1
Eigenwerte der Viskosimeter für H_2O bei 20 Grad C

| V_1 | V_4 | V_2 |
|-------|-------|-------|
| 140,2 | 131,5 | 113,0 |
| 83,2 | 88,4 | 153,5 |

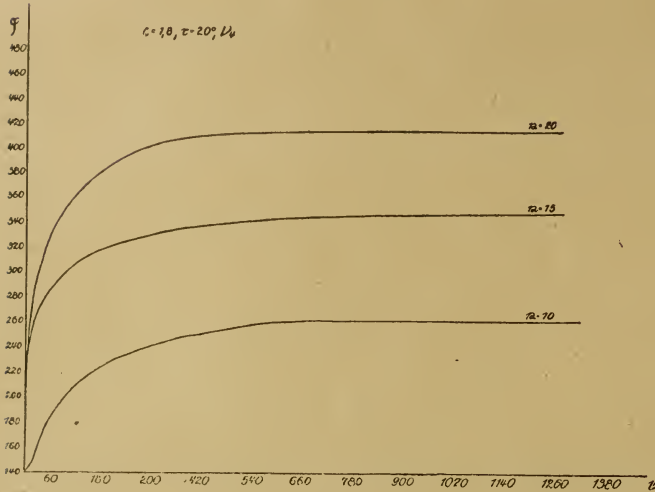


Fig. 2

Der Endwert der Zähigkeit hängt also von der Kapillarenweite ab. In V_1 , das die weiteste Kapillare besitzt, ist der Endwert am größten, d. h., es sind Strukturen mit Elementen größerer Ausdehnung erhalten geblieben. V_2 besitzt die engste Kapillare, dementsprechend den kleinsten Durchlaufwert, da die Struktur bis auf Elemente zerstört worden ist, deren Ausdehnung der engen Kapillare entspricht. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Struktur abgebaut wird, hängt von der Geschwindigkeit des Saugens ab, also von der Geschwindigkeit, mit der die Kapillare passiert wird. V_1 besaß ober der Kugel eine starke Verengung, um möglichst scharf ablesen zu können, die beiden anderen Viskosimeter nicht. Wenn man an die drei Apparate das gleiche Vakuum anlegte, so war die Flüssigkeitsbewegung infolge der Drosselung in V_1 am langsamsten. In diesem Instrument stellt sich daher der Endwert viel später ein als in den beiden anderen, es ist ein 23 maliges Hochsaugen erforderlich gegenüber zehn- bzw. dreizehnmal bei den anderen Apparaten. Die erhaltenen Werte sind vollständig reproduzierbar, die zur Kontrolle vorgenommene Wiederholung der beschriebenen Versuche ergab die gleichen Resultate wie die

erste Versuchsreihe. Sie stellen also für gegebene Versuchsbedingungen Konstanten dar.

Der zeitliche Verlauf der Zähigkeitskurve wurde mit V_4 verfolgt, indem die Lösung zu jeder Messung aus dem Vorratsgefäß im Thermostaten frisch entnommen und in der geschilderten Art in dem vorher von den Resten der letzten Messung sorgfältig gereinigten Viskosimeter zur jungfräulichen Messung gebracht wurde. Die Reinigung war notwendig, da in Übereinstimmung mit Garrett²⁸⁾ und Biltz²⁹⁾ die Beobachtung gemacht worden war, daß ganz wie bei Kristallisationsvorgängen ein Impfen von Lösungen, die sich in einer Zustandsänderung befinden, mit Teilchen von solchen anderer Zähigkeit

den Viskositätswert der ersten schneller verändert, als es unbeeinflußt der Fall wäre.

$c = 1,8$, $n = 10$, $\tau = 20^\circ$; t = Alter der Mischung in Minuten, q = Ablaufzeit in Sekunden.

| | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 6,5 | 18,5 | 23,5 | 34,5 | 39,5 |
| q | 140 | 141,8 | 148,2 | 153 | 160 | 165,2 |
| t | 42 | 44,5 | 62,5 | 81 | 124 | |
| q | 168,2 | 169,4 | 184,2 | 195,2 | 208,8 | |
| t | 765 | 1036 | 1208 | 1545 | | |
| q | 261,8 | 261,8 | 262,8 | 261,8 | | |

Die Kurve zeigt den von Freundlich³⁰⁾ zuerst beobachteten autokatalytischen Verlauf, wiewohl der Wendepunkt nicht so ausgeprägt ist wie bei den Solen Freundlich's, die einen bedeutend größeren Dispersitätsgrad aufweisen. Der Endwert ist sehr gut konstant, die Kurve entspricht somit einer Strukturausbildung, die durch die Oeffnungsweite der Pipette (2 mm) gegeben ist. Es ist anzunehmen, daß die darüber hinausgehenden immerhin schon sehr

²⁸⁾ Garrett, Phil. Mag. 6, 374 (1903).

²⁹⁾ Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 500 (1910).

³⁰⁾ Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 120 (1913).

groben Diskontinuitäten keinen großen Einfluß mehr auf den Strömungswiderstand besitzen und die Kurve daher in ziemlicher Annäherung die Zähigkeitsverhältnisse in der frei ruhenden Flüssigkeit darstellt.

$c = 1,8$, $n = 15$, $\tau = 20$ Grad.

| | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 5 | 14 | 20 | 32 | 47 |
| η | 140 | 221,2 | 233,6 | 260 | 270,2 | 279,4 |
| t | 62 | 85 | 105 | 154 | 345 | 1325 |
| η | 289,4 | 297,8 | 299,4 | 313,4 | 331,8 | 347,2 |

Diese Kurve zeigt den Wendepunkt schon sehr undeutlich, eine Tatsache, die Freundlich und Gann in ähnlicher Weise an Solen höherer Konzentration feststellen konnten. Bei höherer Konzentration des Elektrolyten wird ein höherer Endwert der Viskosität erreicht, es bildet sich somit eine andere Struktur aus, die durch dichtere Lagerung der Elemente gekennzeichnet ist. Der allgemeine Verlauf der Koagulation ist von gleicher Art wie oben.

$c = 1,8$, $n = 20$, $\tau = 20$ Grad:

| | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 6 | 12 | 21 | 33 | 42 |
| η | 140 | 240,2 | 266 | 285,4 | 302,6 | 313,2 |
| t | 60 | 125 | 139 | 148 | 160 | 240 |
| η | 330,4 | 362,8 | 368,4 | 372 | 374,6 | 392,6 |
| t | 300 | 580 | 742 | 1306 | | |
| η | 400,2 | 410,4 | 409,8 | 412,8 | | |

Die dritte Kurve zeigt einen noch steileren Anstieg, der Endwert ist abermals höher, er wird außerdem früher erreicht als bei den vorhergehenden Lösungen. Die Erhöhung des Elektrolytzusatzes beeinflusst also die Schnelligkeit, mit der die Struktur ausgebildet wird und die Art der Struktur. Die Resultate sind bei Wiederholung innerhalb geringer Fehlergrenzen konstant.

Lösungen, die mehr als 20 Millimol KOH im Liter enthielten, zeigten einen so raschen Anstieg der Zähigkeit, daß der Verlauf des Vorganges mit dem Viskosimeter nicht mehr deutlich verfolgt werden konnte. Andererseits waren sie auch nicht mehr genügend stabil. Sie begannen schon nach einigen Stunden makroskopisch Anzeichen der Koagulation zu zeigen, die Flüssigkeit lief nicht mehr gleichmäßig von den Wandungen ab, sondern hinterließ Schlieren. Bei Versuchen über den Verlauf dieser Koagulation im Reagenzglas mit einer Lösung, die 25 Millimol KOH im Liter enthielt, wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Eine Reihe von Eproutetten war mit der Lösung gefüllt und nach kräftigem Durchschütteln ruhig stehen gelassen worden. Nach einigen Tagen konnte man in den Reagenzgläsern eine periodische

Zusammenballung der Substanz beobachten, äußerlich täuschend ähnlich einer der periodischen Niederschlagsbildungen in Gelen, die von Liesegang beschrieben worden sind. Die Eprouvette war von linsenförmigen, gleichmäßigen Silikatproben erfüllt, die einander in der Mitte an der dicksten Stelle berührten. Dazwischen war klare Flüssigkeit. Gegen unten zu hatten sich die Gelkörper unter dem Einfluß der Schwere immer dichter zusammengesetzt, so daß der Eindruck entstand, man habe Liesegang'sche Ringbildungen mit der bekannten Progression im Abstand vor sich. Die Erscheinung hat natürlich mit den Diffusionsvorgängen in Gelen nichts zu tun. Vielmehr ist sie ein wertvoller Beweis für die Annahme überlagernder Strukturen. Die Strukturen setzen sich vom mikroskopischen ins makroskopische Gebiet fort und müssen, wenn ihre Ausbildung unter günstigen Bedingungen hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, der Temperaturkonstanz, des Raumes, usw., vor sich geht, auch dem freien Auge sichtbar werden. Die erhaltenen periodischen Bildungen stellen nichts anderes dar als eine solche Fortsetzung der Strukturentwicklung ins makroskopische Gebiet und zeigen deutlich, welche starke ordnende Kräfte auch in solchen Stoffen am Werke sind, denen die Kristallisationsfähigkeit abgeht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch andere periodische Bildungen, denen man häufig begegnet und die aus dispersen Systemen entstanden sind, ähnlichen Ursprung haben, z. B. die bekannten Wolkenbildungen nach Gewittern, die aus einer großen Zahl hintereinander liegender Streifen bestehen oder die periodischen Ablagerungen feinsten Flugstaubes.

Wenn wir nun alle vorliegenden Beobachtungen zusammenfassen, kommen wir bezüglich der Strukturen in dispersen Systemen zu folgender Anschauung. Gleich den Lösungen von kristallisierenden Salzen besitzen Dispersoide, wenn ein bestimmtes Konzentrationsgebiet überschritten wird, das Bestreben nach einer regelmäßigen Anordnung der in der Dispersion enthaltenen Teilchen. Eine räumliche Behinderung der freien Eigenbewegung der Teilchen scheint die Voraussetzung hierfür zu sein. Deshalb tritt die Erscheinung nicht bei den Suspensoiden auf, deren Teilchen keine Wasserhüllen mit sich tragen, daher klein sind und sich erst bei bedeutender Konzentration räumlich behindern. Hingegen sind Emulsoide und Pseudoemulsoide, deren Teilchen infolge ihrer Wasserhüllen erhebliche Dimensionen annehmen können, ge-

eignete Systeme. Schon bei niedrigen Konzentrationen können sich in solchen Systemen Bewegungsbehinderungen ergeben und damit ist der Anstoß zur Ausbildung einer Struktur gegeben. Die Strukturgrundlage, welche das ganze Verhalten des Dispersoids und seine wesentlichsten Eigenschaften bestimmt, die Struktur erster Ordnung, stellen die Primärteilchen dar. Sie sind die Bausteine, welche die Strukturen höherer Ordnung aufbauen. Die Primärteilchen können entweder kristallinischer Natur sein, wie es an manchen organischen und anorganischen Gelen durch die ultramikroskopische Untersuchung wahrscheinlich gemacht worden ist, oder aber sie können ein Haufwerk von Molekülen darstellen, was für eine große Zahl anderer Kolloide zutreffen dürfte. Die Anordnung der Moleküle zu diesen Aggregaten muß ebenfalls nach bestimmten Regeln erfolgen, weil man unter gleichen Bedingungen immer die gleichen Primärteilchen erhält, während eine Aenderung der Bedingungen auch eine Aenderung in der Größe und in der Dichte der Teilchen zur Folge hat. Die Primärteilchen sind widerstandsfähig. Sie sind die Träger der chemischen Reaktionen und können auch durch chemische Umwandlungen hindurch ihre Eigenart, z. B. die Größe bewahren. Bei Emulsoiden und verwandten Dispersoiden sind häufig mikroskopische Diskontinuitäten beobachtet worden. Diese Diskontinuitäten sind nicht von willkürlicher Ausbildung, sondern werden immer in der gleichen Art unter gleichen Bedingungen erhalten. Es ist also in diesen Systemen die Ausbildung von Strukturen höherer Ordnung anzunehmen, die einander überlagern, wobei die Elemente der Struktur mit höherer Ordnungszahl immer größer werden. Man kann sich die Strukturen dadurch entstanden denken, daß sich, wie bereits Wo. Ostwald³¹⁾ vermutet, die Primärteilchen mit ihren Wasserhüllen oder aber direkt, wie beim Kalziumoxyd, bzw. mit ihren Gashüllen, aneinanderlagern, nach verschiedenen regelmäßigen Arten, nach denen sich Kugeln im Raum anordnen können. Solche Konglomerate schließen sich nun ihrerseits wieder zusammen. Die Berührungsflächen werden mit zunehmender Ordnungszahl der Struktur immer kleiner im Vergleich zur Masse der Strukturelemente und infolge dessen sinkt die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der Gebilde sehr rasch.

Je größer die Elemente werden, desto weniger fest wird die Struktur. Während die Aufschließung der Primärteilchen einen wiederholten energischen chemischen Eingriff voraussetzt, lassen sich die Folgestrukturen einfacher abbauen. Die mikroskopischen Strukturen und ähnliche Diskontinuitäten lassen sich durch mechanische Behandlung, durch Schütteln, Pressen durch eine enge Oeffnung usw., zerstören. Jeweils wird die Struktur soweit abgebaut, als dem angewendeten Mittel entspricht. Bei Kapillaren ist die Grenze des Abbaues durch die Weite der Kapillare gegeben. Zur Zerstörung makroskopischer Strukturen genügen ganz schwache mechanische Einflüsse, eine geringe Wärme strömung in der Flüssigkeit, leichtes Drücken usw. Wie einer Lösung, in welcher man ausgeschiedene Kristalle durch Erwärmen wieder zerteilt hat, beim Abkühlen der Drang nach neuerlicher Ausscheidung der Kristalle innewohnt, so haben disperse Systeme das Bestreben, eine zerstörte Struktur, die vorher bestanden hat, wieder neu zu bilden. Läßt man gestörte Systeme in Ruhe verweilen, so kann man nach einiger Zeit die Rekonstruktion der Struktur beobachten. Die Rekonstruktion erstreckt sich nur auf Strukturen niederer Ordnung, da die Strukturen höherer Ordnung, besonders makroskopische Strukturen, zu wenig ausgeprägte Entstehungstendenz haben, ganz entsprechend ihrer geringen Widerstandsfähigkeit. Ebenso wie übersättigte Lösungen von kristallisierenden Stoffen gegen Impfung mit einem Kristallkeim empfindlich sind, werden in Flüssigkeiten, welche im Begriffe sind, eine Struktur auszubilden, diese Vorgänge durch Einbringung eines Strukturrestes einer verwandten Lösung beschleunigt, es werden Ausbildungszentren geschaffen. Die Entwicklung der Strukturen hat ein optimales Gebiet, entsprechend der Voraussetzung gegenseitiger räumlicher Behinderung der Teilchen. Bei weitgehender Zerteilung und in groben Dispersionen sind Bewegungsbehinderungen infolge Solvation weniger wahrscheinlich als in mittleren Gebieten. Das Optimum dürfte im Gebiet der Kolloide geringeren Dispersitätsgrades an der Grenze gegen die Systeme zu suchen sein, die man als Trübungen bezeichnet. Unter günstigen Verdichtungsverhältnissen, wie sie bei der langsamen Koagulation einer Trübung gegeben sind, kann die Entwicklung der Strukturen bis ins makroskopische Gebiet hinein verfolgt werden.

³¹⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1912), 180.

Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinasereaktion.

Von Hugo Haehn (Berlin).

(Eingegangen am 5. Mai 1921.)

(Mitteilung aus dem Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin.)

Gibt man zu 5 ccm einer 0,05prozentigen Tyrosinlösung, der 0,04 Prozent Soda zugefügt wurde, 0,2 ccm Kartoffelpreßsaft, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine Rötung des Reaktionsgemisches. Nachdem die Färbung ihre größte Intensität erreicht hat, geht sie in Braun bzw. in Violett-schwarz und endlich in reines Schwarz über. Das schwarze Pigment, das aus dem Tyrosin mit Hilfe der Tyrosinase gebildet wird, heißt Melanin, die ganze Reaktion: die Tyrosinasereaktion.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich das Enzym Tyrosinase in zwei Komponenten zerlegen läßt, in eine thermolabile α -Tyrosinase und in eine anorganische Salzfraktion, die durch verschiedene Salze wie Kalziumchlorid oder Zinksulfat ersetzt werden kann. Jede Komponente für sich geprüft, gibt mit Tyrosin keine Reaktion, wohl aber das Gemisch beider. Wird die Salzfraktion durch Zinksulfat vertreten, so erhält man sofort ein indigoblaues Melanin, später das schwarze. Kadmiumsulfat gibt bei geeigneter Konzentration erst rotes, dann indigoblaues, endlich schwarzes Melanin. Es können durch einen geeigneten Salzzusatz ganz verschiedene Pigmente nacheinander in demselben Reaktionsgemisch hervorgerufen werden, jedoch immer in derselben Reihenfolge wie Rot, Braun, Rotviolett, Violett-schwärzlich, Indigoblau, Schwarz. Bei allen Reaktionen treten nicht sämtliche Farbstufen auf, sondern es werden in der Regel mehrere übersprungen. Meistens beginnt die Reaktion mit einer Rötung, aber immer endet sie mit Schwarz. Niemals eröffnet Schwarz die Farbskala, niemals folgen auf dunkle hellere Farbtöne; Schwarz ist immer das Endprodukt des Prozesses.

Es wurde dann behauptet, daß die Salzkomponente bei der Tyrosinasereaktion eine doppelte Rolle spiele: einmal rufe sie die eben besprochenen Farberscheinungen durch kolloidchemische Vorgänge hervor, dann aber aktiviere sie auch die α -Tyrosinase. In einer weiteren Arbeit²⁾ konnte gezeigt werden, daß die Salzfraktion bzw. die künstlichen Salzzusätze

in der Tat die Tyrosinasereaktion einleiten. Heute hingegen ist die Frage ausführlich zu beantworten, welche Bedeutung die Salze für den weiteren Verlauf der genannten Reaktion haben?

1. Kolloidnatur des Melanins und die Erklärung über die Bildung der verschiedenen Pigmente durch den Dispersitätsgrad.

Es ist in den vorstehend zitierten Arbeiten die Vermutung ausgesprochen worden, daß die hier in Frage kommenden Farbstoffe kolloider Natur sind und daß in den verschiedenen Pigmenten zwar dieselben chemischen Individuen vorliegen, sie sich aber durch ihren Dispersitätsgrad unterscheiden. Wir hätten also hier ein neues Beispiel aus der Biochemie für die von Wo. Ostwald aufgestellte Farb-Dispersitätsgrad-Regel. Bekanntlich ist in einer sehr ausführlichen Arbeit³⁾ dargetan worden, daß der Farbumschlag des Kongorubins von rot nach blau und rückwärts durch eine Veränderung des Dispersitätsgrades zu erklären ist in Analogie mit anorganischen Solen, die von Zsigmondy gründlich studiert worden sind. Zunächst wäre in unserem Falle festzustellen, daß das rote Melanin ein wirkliches Kolloid ist. Betrachtet man die violettrote Melaninlösung im auffallenden Lichte, so erscheint sie stark schwärzlich-braun, während die Beobachtung bei durchfallenden Strahlen eine weniger intensive und mehr nach violettrot neigende Färbung erkennen läßt (Bichroismus). Diese für die Kolloidnatur allgemein charakteristische, selektive Lichtadsorptionerscheinung macht sich auch als Trübungsstärke bemerkbar, die von Rot nach Violett-schwarz, Blau und Blauschwarz zunimmt. Ein weiteres untrügliches Zeichen für den dispersen Charakter ist die Koagulierbarkeit des roten Pigmentes zum grünlich-schwärzlichen beim Aufkochen. Der Umschlag erfolgt momentan. Ferner läßt sich auch rotes Melanin bei geeig-

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 105, 169 (1920).

²⁾ Fermentforschung 4, 301 (1921).

³⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchemische Studien am Kongorubin. Ein Beitrag zur Theorie der Indikatoren sowie zur Theorie der Farbänderungen organischer Stoffe. (Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919), und 12, 92 (1920).

meter Porengröße der Filter unschwer ultrafiltrieren, wie weiter unten ausführlich besprochen wird. Mithin handelt es sich hier nicht um eine molekulare Lösung, sondern um eine feine Teilchensuspension (Dispersionscharakter).

Was nun die Erklärung der Entstehung der Pigmente anbetrifft, so muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß das Melanin in den verschiedensten Farben mit wieder verschiedenen Nüancen auftreten kann. Es wäre eine erzwungene Vorstellung, wollte man für jede neue Farbe und jeden neuen Farbton eine besondere chemische Konstitutionsformel aufstellen. Leider läßt sich bis jetzt nicht beweisen, daß alle Melaninpigmente die gleiche chemische Struktur haben, da man von der Aufklärung des Melaninformelbildes noch weit entfernt ist. Eine leicht begreifliche Erklärung für die Entstehung der verschiedenen Pigmente ist gegeben, wie bereits oben erwähnt, in der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel von Wo. Ostwald, nach der wir uns die roten Melanine als kleine, die dunkleren als größere Dispersoide vorstellen können. Mithin ist die stufenweise Bildung der verschiedenen Pigmente als ein langsamer Koagulationsvorgang zu betrachten, indem sich aus den kleinen rotgefärbten Stoffteilchen durch Kondensation größere bilden, wodurch das neue Pigment entsteht. Man erinnere sich u. a. auch an den Farbumschlag des Goldsols bei der Flockung durch Elektrolyte, bei dem bekanntlich aus roten Goldteilchen durch Kondensation violette und blaue entstehen. Das rote Melanin wäre also die feindisperse, die anderen Pigmente die gröber dispersen Phasen. Für diese Anschauungsweise sollen nun im folgenden Stützpunkte und Beweise erbracht werden.

II. Chemische Natur des Melanins.

1. Bisher betrachtete man das rote Melanin als chemische Vorstufe zum schwarzen und man hatte den Eindruck, als sei der rote Stoff eine chemische Verbindung von relativ einfacher Konstitution, während man im schwarzen einen sehr komplizierten Molekülbau vermutete. Das rote Melanin läßt sich zwar auch heute noch nicht mit dem schwarzen chemisch identifizieren, aber der hohe chemische Verwandtschaftsgrad beider Stoffe erhellt aus der Tatsache, daß sich beide durch Reduktionsmittel

in die Leukobase überführen lassen. In einer⁴⁾ der angeführten Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß das Melaninmolekül vielleicht ein Polyoxyindigo⁵⁾ sei. Ist diese Auffassung richtig, so wäre die Bildung der Leukobasen leicht erklärlich. Wird rotes Melanin mit einer Spur von Natriumhydrosulfit versetzt, so tritt momentan Entfärbung ein. Schüttelt man jetzt kräftig mit Luft durch, so oxydiert sich wieder die Leukobase zum roten Farbstoff. Jedoch lange hält die neue Rötung nicht an, denn der zugefügte Elektrolyt kondensiert die Teilchen, und es tritt eine schwach grünschwärzliche Färbung ein. Die Oxydation zum roten Stoff glückt nur dann, wenn man die richtige Dosis von Hydrosulfit verwendet hat. Ist der Elektrolytzusatz zu groß, so bildet sich direkt das grünschwärzliche Endprodukt. Die fein suspendierten blauen und schwarzen Melanine lassen sich ebenfalls auf diese Art reduzieren. Hieraus folgt eine gewisse chemische Ähnlichkeit zwischen rotem, blauem und schwarzem Melanin. Jedenfalls liegt in diesen Stoffen die reduzierbare chemische Formelgruppe vor.

Beispiele:

a) 5 ccm Tyrosinlösung (wie in Spalte 2 Tabelle 1 angegeben) werden mit 0,2 ccm zentrifugiertem Kartoffelpreßsaft versetzt. Nach einer Viertelstunde werden 2—3 Milligramm Natriumhydrosulfit zugefügt, worauf momentan die Rotfärbung verschwindet. Mit Luft durchgeschüttelt, erfolgt auf kurze Zeit Rötung, alsdann Bildung einer grünlich-schwärzlichen Färbung.

b) Eine schwarze Lösung von Melanin mit geringem Stich ins Violette, hergestellt durch 12—16 stündige Einwirkung von 0,2 ccm α -Tyrosinase⁶⁾ auf 5 ccm Tyrosinlösung, liefert mit Hydrosulfit eine sehr starke Aufhellung. Vollständige Entfärbung der Lösung tritt nicht ein, jedoch wird sie ganz hellbraun. Durch Luftoxydation entsteht wieder schwarzes Melanin.

c) Die feine Suspension von blauem Melanin, erzeugt aus 5 ccm Tyrosinlösung mit Hilfe von 0,2 ccm α -Tyrosinase und 0,2 ccm $\frac{1}{10}$

⁴⁾ Fermentforschung 4, 301.

⁵⁾ Da man durch Schmelze mit NaOH aus dem Melanin Indol bekommen kann, so wäre ein weiterer Stützpunkt für die Indigonatur gefunden. P. Saccardi, Gazz. ital. 50 (II), 118 (1920). — Es sei auch daran erinnert, daß nach The Svedberg aus dem blauen Indigo durch stärkere Dispersion der rote erhalten werden kann.

⁶⁾ Bereitet aus Kartoffelpreßsaft durch nahezu vollständige Entsalzung mittelst Dialyse in Gegenwart von Thymol. Näheres hierüber in der Biochem. Zeitschr., loc. cit.

molarer Nickelchlorürlösung, wird momentan reduziert. Durch Luftoxydation entsteht eine grünlich-schwärzliche Färbung. — Auch auf noch andere Weise hergestellte rote und schwarze Melanine ließen sich reduzieren.

Ein interessanter experimenteller Befund möge hier angeschlossen werden. Der sehr oft auftretende rotviolette Farbstoff hat sich als ein Gemisch von rotem und schwarzem Melanin entpuppt, was sich einwandfrei durch Ultrafiltration beweisen läßt. Durch dieses Trennungsv erfahren kann man eine rein rote Lösung erhalten, während ein pechschwarzer Niederschlag auf dem Filter zurückbleibt. (Näheres siehe bei: Ultrafiltration.)

2. Ein weiterer Stützpunkt für die Annahme gleicher chemischer Konstitution der verschiedenen Pigmente ist die plötzliche Umwandlung des roten Stoffes in den grünlich-schwärzlichen beim Aufkochen des Reaktionsgemisches. Da die Enzyme bekanntlich durch Siedehitze zerstört werden, so kann mit deren Hilfe die Bildung des neuen Farbstoffes nicht erfolgt sein. Im roten Molekül muß bereits die konstitutionschemische chromophore Gruppe des schwarzen Moleküls vorliegen, sonst könnte der schwarze Stoff nicht ähnliche Eigenschaften besitzen. Derselbe läßt sich nämlich genau so leicht zur Leukobase⁷⁾ reduzieren wie das auf normale Art gewonnene Produkt. Es ist sicher, daß es sich hier, wie schon oben erwähnt wurde, um einen rein physikalischen Vorgang, um eine Koagulation durch Wärme handelt. Aus der roten fein dispersen Phase entsteht eine gröber disperse. Diese Erscheinung hat ein Analogon in der anorganischen Dispersoidchemie. Erhitzt man nämlich ein nach bestimmter Vorschrift gerade rot gewordenes Silbersol, so erhält man eine grüngefärbte Lösung.⁸⁾

III. Physikalische Eigenschaften des Melanins.

Es ist jetzt der Beweis zu erbringen, daß die schwarzen Melaninteilchen in der Tat größer sind als die roten. Versuche mit dem Ultramikroskop versagten, da sich neben Melanin noch andere Dispersoide im Reaktionsgemisch befanden. Selbst eine reine Auflösung von Tyrosin (Kahlbaum) in schwacher Sodalösung

(siehe Tabelle 1, Spalte 2) zeigt schon den Tyndallkegel. Dagegen gelingt mit Hilfe eines geeigneten Ultrafilters der Versuch leicht:

1. Ultrafiltration:

20 ccm 0,05 prozentige Tyrosinlösung mit einem Gehalt von 0,04% Soda werden mit 0,8 ccm α -Tyrosinase in Gestalt von 7 Tage lang dialysiertem Kartoffelsaft versetzt. Nach 2–3 Stunden hat sich eine Spur rotes Melanin gebildet, da wahrscheinlich eine ganz kleine Menge von Alkalisalzen in Form von Phosphaten dem Reaktionsgemisch als Verunreinigung beigemischt ist. Nach etwa 20 Stunden ist die Lösung violett-schwarz gefärbt, besteht also, wie schon oben berichtet, aus einer Mischung von rotem und schwarzem Pigment. Benutzt man jetzt das Ultrafilter 4 1/2 % des Bechhold'schen Filtrierapparates, so geht das rote Melanin glatt in rein roter Farbe durch, während das schwarze als gleichmäßiger schwarzer Ueberzug auf dem Filter bleibt. Mithin sind die schwarzen Teilchen das gröbere, die roten das feinere Dispersoid.

Aber auch das rote Melanin verrät leicht seine Kolloidnatur. Wird es nämlich noch einmal durch dasselbe Filter mit dem schwarzen Ueberzug geschickt, so bleibt es z. T. zurück, da durch die schwarzen Teilchen die Filterporen verengt worden sind. Wird die Filtration fortgesetzt, so bleibt alles zurück, und man bekommt eine wasserhelle Flüssigkeit. Hierdurch ist die kolloide Natur des roten Stoffes einwandfrei erwiesen.

Es sollte nun noch geprüft werden, ob sich die Metallmelanine, also die durch Metallsalze zur Koagulation gebrachten, auch durch Teilchen derselben Größenordnung charakterisieren. Es wurde zunächst rotes Melanin mit Hilfe von Tyrosinlösung (5 ccm) und frischem Kartoffelpreßsaft (0,2 ccm) in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Kocht man auf, so erhält man das schwärzlich-grünliche Produkt. Gibt man jetzt eine kleine Menge Chloralkalium hinzu, erhitzt noch einmal und filtriert durch ein gewöhnliches Filter vom ausgeschiedenen Eiweißgerinsel und anderen Stoffen ab, so ist das blanke Filtrat schwach grau gefärbt. Beim Stehen dunkelt es sehr erheblich nach unter Bildung des bekannten schwarzen Melanin von feiner Dispersion. Mit dem Bechhold'schen Ultrafilter von 4 1/2 % Imprägnation erfolgt sofort vollständige Trennung des Melanins vom Dispersionsmittel.

⁷⁾ Im Indigomolekül wird bekanntlich die chromophore Gruppe durch Reduktionsmittel angegriffen und hydriert.

⁸⁾ Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1920), 62.

Nickelmelanin wurde auch in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Als Oxydase kam diesmal α -Tyrosinase zur Anwendung und anstatt mit Chlorkalzium erfolgte jetzt die Pigmentbildung mit 0,2 ccm $\frac{1}{10}$ molarer Nickelnitratlösung (auf 5 ccm Tyrosinlösung berechnet). Nach dem Erhitzen vom schmutziggroßen Niederschlag abfiltriert, entsteht eine blanke, durchsichtige, schwach fahlgrünlich gefärbte Lösung, die allmählich blaues Melanin in geringer Menge bildet. Das Ultrafilter 4 $\frac{1}{2}$ % hält dieses Pigment quantitativ zurück. Mit ihm sind die Stoffteilchen größer als die des roten Melanins. Filtriert man durch das eben benutzte Filter noch rotes Melanin von einem anderen Versuch, so bestätigt man das oben erhaltene Resultat. Das feindisperse rote Pigment geht noch z. T. durch das Nickelmelaninultrafilterblatt hindurch.

Die verschiedene Größe der Melaninteilchen macht sich auch bei der Dialyse mittelst „Fischblasenkondom“⁹⁾ bemerkbar. Werden 15 ccm von dem Reaktionsgemisch dialysiert, gegen 200 ccm Wasser, so beginnt sich dasselbe schon nach ca. 1 Stunde zu röten. Die kleinen Moleküle, die roten passieren die tierische Membran, während das schwarze, das grobdisperse Melanin im Beutel zurückbleibt. Nach 24 Stunden ist die Rötung ganz intensiv.

2. Elektrischer Ladungssinn der Melanine.

Nach F. Fichter und N. Sahlbom¹⁰⁾ ist der elektrische Ladungssinn der Kolloide leicht durch Kapillarisieren mit Filtrierpapier zu bestimmen. Würde sich herausstellen, daß das rote Melanin eine anders gerichtete Ladung besitzt wie das schwarze, so wäre der Beweis erbracht, daß beide verschieden chemisch konstituiert sind. Gleicher elektrischer Ladungssinn könnte eine Stütze bieten für die Annahme chemischer Verwandtschaft. Es wurden eine Anzahl von Kapillaranalysen mit rotem und schwarzem Melanin vorgenommen, und jedesmal zeigten beide Pigmente den gleichen Ladungssinn: sie stiegen beide fast gleichschnell im

Filtrierpapierstreifen in die Höhe und zeigten so ihre negative Ladung.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich dann heraus, daß nicht alle schwarzen Melanine die Steigkraft besitzen, sondern nur das in bestimmter Weise hergestellte. Es zeigte sich, daß die betr. Pigmente mit Hilfe von α -Tyrosinase ohne besonderen Salzzusatz erzeugt, negativ geladen sind, während die mit Schwermetallen erzeugten im Filtrierpapier nur wenige Millimeter hochsteigen. Ob diese Melanine durch den Metallsalzeinfluß positiv geladen werden oder ob die Ursache des Nichtaufsteigens durch die sehr schnelle Bildung der groben Dispersion bedingt wird, das konnte noch nicht festgestellt werden. Sicher ist, daß eine Verbindung des Pigmentes mit den Schwermetallen vorliegt. Denn werden sorgfältig ausgewaschene Kobalt- oder Nickelmelanine verascht, so geben die Rückstände die charakteristischen Metallphosphorsalzperlen. Diese Farbstoffe stellen wahrscheinlich eine Adsorptionsverbindung des gröber dispersen Melanins mit den Metallsalzen oder Hydroxyden vor und erinnern an die Art der Zusammensetzung des Cassius'schen Goldpurpurs. Jedenfalls besteht zwischen den beiden Arten der schwarzen Pigmente ein sehr großer Unterschied. (Tab. 1, Nr. 1 u. 2; 11 bis 18.)

Magnesium- und Kalziumsalze geben bekanntlich eine lange rote Phase der Melaninreaktion. Wird sie kapillarisiert, so erhält man eine 80—90 mm hohe Steighöhe von schwach violettblauer Färbung. Läßt man hingegen erst das schwarze Kalziumsalz entstehen, so findet kein Aufsteigen statt. Wahrscheinlich sind in diesem Falle schon die Melaninflockchen zu groß. Chlornatrium aktiviert bekanntlich die α -Tyrosinase äußerst schwach. Das so erhaltene schwarze Pigment ist kapillarakktiv im Gegensatz zu dem Schwermetallfarbstoff (Unterschied der leichten und Schwermetalle). (Tab. 1, Nr. 3—4.) Alles weitere ist aus Tabelle 1 zu ersehen. Hervorzuheben ist noch die Kapillarisation eines Gemisches von rotem und schwarzem, ohne Metallzusatz erzeugten Melanin. Beide steigen nahezu gleich schnell auf, jedoch hat das rote einen geringen Vorsprung, sodaß man vor dem schwarzen Streifen eine schmalrote Zone voraneilen sieht. Diese verschiedene Geschwindigkeit könnte auch als weiterer Beweis für die verschiedene Teilchengröße der beiden Stoffe aufgefaßt werden.

⁹⁾ Angeblich aus Hammelblinddarm präpariert.

¹⁰⁾ Kolloidchem. Beih. 2, 79 (1910). — Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 72. — Nach R. Keller wäre der Ladungssinn umgekehrt. Biochem. Zeitschr. 107, 44 (1920). Da es sich hier nur um die Feststellung eines gleichen Ladungssinnes der Kolloide handelt, so wurde von einer anderen Bestimmungsmethode abgesehen.

Tabelle I.

Der elektrische Ladungssinn verschiedener Melanine.
Papierstreifen 24 cm lang. Kontrollversuch mit Kongorot.

| Nr. | 0,05 gr Tyrosin 0,04 gr Soda (krist.) 100 ccm Wasser | Zusatz von 0,2 cc ¹ / ₁₀ molarer Lösung | Zusatz von Tyrosinase- lösung | Dauer der Tyrosinase- wirkung vor der Kapil- larkanalyse | Kapillare Steighöhe nach Stunden | | | | |
|----------|--|---|---|---|--|---|--|-------------|-------------------|
| | | | | | 2 | 20 | | | |
| 1 2 | 5 ccm 5 ccm | O | 0,1 ccm α - Tyro- sinase- lösung | 20 Stunden | 150 mm; Färbung des Streifens: graublau | wie nach 2 Stunden | | | |
| 3 4 | 5 ccm 5 ccm | | | | | | Na Cl | | |
| 5 6 | 5 ccm 5 ccm | K Cl | | | | | | | |
| 7 8 | 5 ccm 5 ccm | | | | | | Mg Cl ₂ | | |
| 9 10 | 5 ccm 5 ccm | Ca Cl ₂ | | | | | | | |
| 11 12 | 5 ccm 5 ccm | | | | | | Zn SO ₄ 0,4 ccm Original- Kartoffel- preßsaft | 1 Stunde | 3 mm stahlblau |
| 13 14 | 5 ccm 5 ccm | Ni(NO ₃) ₂ | | | | | | | |
| 15 16 | 5 ccm 5 ccm | | | Co Cl ₂ | | | | | |
| 17 18 | 5 ccm 5 ccm | Cd SO ₄ | | | schwarzer ca. 1—2 mm breiter Streifen am Flüssigkeitsspiegel | Kein weiteres Aufsteigen. Schwarzer Streifen am Flüssigkeitsspiegel | | | |

*) Nach einer Viertelstunde ist das rote Melanin bereits 5 cm hoch gestiegen. Es geht dann in violettblau über

Die Versuche lehren also, daß das rote und schwarze Pigment (schwermetallsalzfrei) gleichen elektrischen Ladungssinn besitzen, was man als günstigstes Moment für eine chemische Ähnlichkeit der beiden Stoffe deuten könnte. Jedenfalls beweist der Versuch, daß beide Pigmente von diesem Gesichtspunkt aus nicht chemisch verschieden sein müssen.

IV. Zerlegung der Tyrosinase-reaktion in zwei Phasen.

Nach dem jetzigen Stand der Forschung zerfällt die Melaninreaktion in zwei Hauptphasen, in die biochemische und die rein kolloidchemische (im Sinne von enzymfrei). Die Enzyme der α -Tyrosinase erzeugen zunächst unter Beihilfe der Neutralsalze das rote Melaninmolekül, indem

die Phenolase eine Hydroxylgruppe in den Benzolkern des Tyrosins einführt, die Aminoacidase die Seitenkette im Sinne der Strecker'schen Gleichung abbaut und die kondensierenden Enzyme das neue Molekül synthetisieren.¹¹⁾ (Biochemischer Teil.) Jetzt erfolgt eine Koagulation, die Umwandlung der roten, der fein dispersen Phase in die gröber disperse durch Einwirkung der Salze. Endlich tritt Elektrolytausflockung, die Trennung des Koagels von Dispersionsmittel, ein. Die Schwermetallsalze bilden gleichzeitig eine Adsorption mit dem Pigment. (Kolloidchemischer Teil.)

Die Melanine der zweiwertigen Kationen entstehen in der Tat aus dem roten Pigment auf rein chemischem Wege

¹¹⁾ H. Haehn, Biochem. Zeitschr. loc. cit.

ohne Beihilfe der Enzyme. Denn wird rotes Melanin aufgeköcht — hierbei werden ja gleichzeitig die Enzyme zerstört — die grünlich-schwärzliche Lösung sofort mit Nickelnitrat versetzt und von den abgeschiedenen Flocken abfiltriert, so erhält man eine blanke schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit, die sich nach etwa einer Stunde graublau färbt. Mithin handelt es sich um eine rein kolloidchemische Reaktion, um eine teilweise Kondensation und Vereinigung des Melanins mit dem Nickelsalz.

Resultat.

Der exakte Beweis, daß die bei der Melaninreaktion auftretenden Farbvariationen ausschließlich eine Funktion des Dispersitätsgrades ist, kann so lange nicht erbracht werden, als die chemische Konstitution des Pigmentes noch unerforscht bleibt. Die Erklärung dieser Erscheinung nach der von Wo. Ostwald aufgestellten Farb-Dispersitätsgrad-Regel hat von vornherein die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Eine Anzahl von Experimenten spricht deutlich für diese Theorie. Durch Versuche ist erstens bewiesen, daß zwischen dem roten und schwarzen Melanin eine gewisse Ähnlichkeit in bezug auf chemische Konstitution besteht, beide Farbstoffe sind in die Leukobasen durch Reduktion überzuführen. Dadurch, daß eine plötzliche Ueberführung der roten Variable in die schwarz-grüne durch Erhitzen möglich ist, muß auch auf eine gewisse Ähnlichkeit beider Pigmente geschlossen werden. Weiter läßt sich beweisen, daß der rote Stoff in der Tat aus kleineren Teilchen besteht als der schwarze. Die Tatsache, daß die dunkleren Farbvarietäten durch Elektrolytzusatz schnell erzeugt werden, spricht für eine Koagulation. Die verschiedenen Farben charakterisieren sich durch die Veränderungen des Dispersitätsgrades. Von Rot beginnend läuft die Farbskala über Braunrot, Violetrot, Blau bis Schwarz. Die Entstehung des Pigmentes ist in gewissem Grade vom Metallcharakter der Salzlösung ab-

hängig, weil dieser die Stärke der Dispersion beeinflußt. Rote Melanine werden erhalten mit den Kationen Magnesium, Kalzium, Kadmium, blaue mit Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel, bisweilen auch mit Kalzium, wenn man z. B. die Tyrosinase in schwach alkalischer Tyrosinlösung (H.-jononkonzentration etwa $p_H = 8,9$) wirken läßt. Das Metall ist kein notwendiger Bestandteil eines Pigmentes. In manchen blauen und schwarzen Pigmenten ist Nickel und Kobalt nachgewiesen. Beide sind wahrscheinlich in Form von Hydroxyden adsorbiert. Bei neutraler Reaktion entstehen Doppelverbindungen mit den Neutralsalzen.

Das rote wie das schwarze Melanin zeigen gleichen elektrischen Ladungssinn (negativ) bei der Kapillaranalyse. Die mit Hilfe von Schwermetallen erzeugten Pigmente sind nicht kapillarktiv im Gegensatz zu den anderen Melaninen.

Die Tyrosinasereaktion zerfällt in zwei Phasen, in die biochemische, bei der die Enzyme der α -Tyrosinase unter Beihilfe der Neutralsalze das Tyrosinmolekül zerlegen und aus den Spaltprodukten wieder das rote Melaninmolekül aufbauen und in die kolloidchemische, die die Koagulation bringt, die Umwandlung der roten, der fein dispersen Phase in die gröber disperse durch Einwirkung der Salze. Zum Schlusse erfolgt die Elektrolytausflockung.

Es war mir beim Angriff dieser Arbeit von vornherein klar, daß man mit dem „unreinen“ Präparat der α -Tyrosinase, das vermutlich aus einem Gemisch von Eiweißstoffen und anderen Verbindungen unbekannter Konstitution besteht, keine exakten Resultate erwarten konnte. Dennoch unternahm ich die Versuche in der Hoffnung, wenigstens eine weitere Methode zeigen zu können, die zur Aufklärung dieser äußerst komplizierten Enzymreaktion dienen kann. Wenn nun heute schon vom biochemischen Standpunkte aus ein gewisses Resultat vorliegt, so können erst die exakten chemischen und physiko-chemischen Untersuchungen die restlose Aufklärung bringen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure im tierischen Leim.

Von A. Gutbier, E. Sauer und H. Brintzinger.

(Eingegangen am 30. April 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart).

Bei der Herstellung des Tafelleims wird schweflige Säure in ausgedehntem Maße zur Konservierung der leicht zur Zersetzung neigenden Leimbrühen verwendet, und so läßt sich

schweflige Säure auch im fertigen Produkt leicht nachweisen. Während jedoch der aus den Hautabfällen der Gerbereien gewonnene „Lederleim“ recht säurearm, vielfach auch säure-

frei ist, zeigt der aus entfetteten, gereinigten Knochen bereitete „Knochenleim“ in der Regel eine kräftige Reaktion auf freie Säure.

Sowohl für den Hersteller als auch für den Verbraucher besteht das Bedürfnis, den Gehalt der Präparate an schwefliger Säure einfach und genau festzustellen. Der Hersteller muß in der Lage sein, an Hand der chemischen Prüfung den Zusatz an Schwefeldioxyd zu regeln und die Menge im Fertigprodukt auf einem möglichst niederen Betrag zu halten. Für den Verbraucher kommen zuweilen Verwendungszwecke in Frage, bei denen ein Säuregehalt vermieden werden soll¹⁾. Eine besondere Bedeutung kam dem Schwefeldioxydgehalt des Leims zu, als während des Krieges gemahlener Leim als Eiweißersatzfutter für die Landwirtschaft Verwendung fand. Nach Vorschrift des Kriegsausschusses für Ersatzfutter durfte der Leim nicht mehr als 2 Proz. Schwefeldioxyd enthalten — eine Menge, die bei normaler Fabrikation an sich auch niemals erreicht werden sollte.

Aus der einschlägigen Literatur ist zu entnehmen, daß unmittelbare Titration in der Leimlösung nur wenig Anwendung findet. R. Woy²⁾ erwähnt die Bestimmung der Gesamtsäure durch Titration mit n_{10} -Natronlauge und Phenolphthalein. W. Lange³⁾ hält die Titration der schwefligen Säure in der Leimlösung mit Jod für zuverlässig, da Jod auf Gelatine in dieser Verdünnung nicht einwirkt.

Meist wird nach irgendeinem Destillationsverfahren gearbeitet. R. Kißling⁴⁾ und ähnlich R. Woy⁵⁾ destillieren die freien flüchtigen Säuren im Wasserdampfstrom unter Vorlage von n_{10} -Lauge ab. Die gebundenen flüchtigen Säuren werden nach Zusatz von Schwefelsäure zum Rückstand durch weitere Destillation übergetrieben und in n_{10} -Lauge aufgefangen.

¹⁾ Zu bemerken ist, daß dabei nicht irgendwelche Säure an sich störend ist, sondern gerade nur schweflige Säure, d. h. nicht Wasserstoffion, sondern Sulfition infolge seiner bleichenden Wirkung ist unerwünscht. Daher hat es so wenig Zweck, schweflige Säure enthaltenden Leim nachträglich zu neutralisieren: die entstehenden normalen Sulfite besitzen immer noch bleichende Eigenschaften. Für die Hauptverwendung des Leims, nämlich in der Holzindustrie, ist übrigens ein mäßiger Gehalt der Leimarten an Schwefeldioxyd durchaus unschädlich.

²⁾ R. Woy, Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 755 (1898).
³⁾ W. Lange, Abh. Kais. Gesundheitsamt 32, 144 (1909).

⁴⁾ R. Kißling, Chem.-Ztg. 11, 691 (1887); 16, 1316 (1892); 41, 557 (1917); Kunstdünger- und Leimzeitung 7, 175 (1910).

⁵⁾ R. Woy, loc. cit.

J. Alexander⁶⁾, Henry Laffmann und La Wall⁷⁾, W. Lange⁸⁾, L. Padé⁹⁾ und P. Poetschke¹⁰⁾ destillieren das Schwefeldioxyd nach Zusatz von Phosphorsäure im Kohlendioxydstrome in Jodlösung ab und bestimmen die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch als Bariumsulfat. Nicht immer wird ein Unterschied zwischen der freien und gebundenen schwefligen Säure gemacht, und auch die Gesamtsäure wird meist nicht berücksichtigt.

R. Kißling¹¹⁾ fällt den Leim mit Alkohol und titrierte im Filtrate die Säure.

Experimenteller Teil.

Wir erblickten unsere Aufgabe bei der vorliegenden Untersuchung darin,

1. für die Betriebskontrolle eine möglichst schnell, einfach und genau ausführbare Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure im Leim zu finden und

2. zur analytischen Untersuchung des fertigen Leims ein möglichst genaues Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure, der freien und der gebundenen schwefligen Säure auszuarbeiten.

Da orientierende Versuche erkennen ließen, daß für Knochenleim und für Lederleim verschiedene Wege einzuschlagen waren, wurden die beiden Sorten getrennt behandelt. Außerdem wurden die Verhältnisse noch bei den sog. „Mischleimen“ geprüft, und schließlich haben wir eine größere Anzahl von Leimproben, die uns von der Industrie in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt wurden, unter Anwendung der von uns ausgearbeiteten Verfahren untersucht.

1. Knochenleim.

1. Titration der Gesamtsäure mit n_{10} -Natronlauge und verschiedenen Indikatoren.

Das Verfahren¹²⁾ bezweckt die Bestimmung der gesamten, in den Leimproben enthaltenen Säuren.

⁶⁾ J. Alexander, Chem.-Ztg. 31, 258 (1907).

⁷⁾ Henry Laffmann u. La Wall, The Analyst 36, 271 (1911).

⁸⁾ W. Lange, loc. cit.

⁹⁾ L. Padé, Ann. chim. anal. appl. 13, 299 (1908).

¹⁰⁾ P. Poetschke, Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 980 (1913).

¹¹⁾ R. Kißling, Kunstdünger- und Leimzeitung 7, 175 (1910).

¹²⁾ Vgl. R. Woy, loc. cit.

Als Indikatoren wurden geprüft: Phenolphthalein, Rosolsäure, Methylorange, Lackmus, Alkaliblau und Alizarin.

Die Bestimmungen lehrten, daß die Konzentration der Leimlösungen in bestimmten Grenzen zu halten ist, wie unter I, 7 noch näher gezeigt werden wird. Weiter ergab sich, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen Phenolphthalein und Rosolsäure als Indikatoren für Analysen dieser Art geeignet sind. Besondere Erscheinungen, über die unter I, 6 noch berichtet werden wird, traten bei der Verwendung von Alizarin als Indikator auf.

In der folgenden Tabelle I sind Werte zusammengestellt, die bei der Titration von je 20 ccm einer ungefähr zehnpromzentigen Knochenleimlösung mit n_{10} -Natronlauge und mit Phenolphthalein, Rosolsäure und Alizarin als Indikator gewonnen wurden.

Tabelle I.

| Indikator | Verbraucht ccm n_{10} NaOH für je 20 ccm Leimlösung | | | | | |
|------------------|---|------|------|------|------|------|
| Phenolphthalein | 2,40 | 2,30 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 |
| Rosolsäure . . . | 2,30 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 | 2,20 |
| Alizarin . . . | 0,50 | 0,60 | 0,50 | 0,60 | 0,50 | 0,50 |

2. Titration der schwefligen Säure mit n_{10} -Jodlösung.

n_{10} -Jodlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator gibt recht gut übereinstimmende Werte. Einwirkung der Jodlösung auf den Leim konnte nicht beobachtet werden¹³⁾. Wenn Entfärbung nach Beendigung der Reaktion später wieder eintritt, so ist dazu immerhin längere Zeit nötig.

Zu den Bestimmungen wurde die gleiche Leimlösung benutzt wie bei den unter I, 1 geschilderten Versuchen. Verbraucht wurden für je 20 ccm bei 6 Einzelbestimmungen 1,80, 1,80, 1,70, 1,80, 1,70 und 1,80 ccm n_{10} -Jodlösung.

3. Titration der schwefligen Säure mit n_{10} -Kaliumpermanganatlösung.

Wie vorauszusehen war, liefert diese Methode unbrauchbare Werte, da der Leim durch das Kaliumpermanganat oxydiert wird.

4. Destillation im Wasserdampfströme.

Gearbeitet wurde nach den Angaben von R. Kißling¹⁴⁾ unter Verwendung eines Dampfentwicklers und eines Rundkolbens mit anschließendem Kühler. Wir legten n_{10} -Natron-

lauge vor und maßen deren Ueberschuß mit n_{10} -Schwefelsäure zurück.

Analysiert wurde eine Leimlösung, von der 20 ccm 1,70 ccm n_{10} -Jodlösung beanspruchten. In 6 Einzelbestimmungen, bei denen je 20 ccm der Leimlösung angewandt wurden, verbrauchten wir 1,45, 1,60, 1,70, 1,60, 1,50 und 1,60 ccm n_{10} -Natronlauge.

Die Ergebnisse sind also etwas schwankend.

5. Destillation im Kohlendioxydstrome.

Zur Aufnahme der Leimlösung diente ein Erlenmeyerkolben mit 2fach durchbohrtem Gummistopfen. Durch die eine Bohrung wurde das Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd bis auf den Boden des Kolbens geführt; in die andere wurde ein senkrecht stehender Kühler eingesetzt, der mit einer mit Wasserstoffperoxyd beschickten Volhard'schen Ente in Verbindung stand. Nach längerem Durchleiten des durch Kaliumpermanganat gereinigten und durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Gases wurde die Leimlösung erhitzt und die schweflige Säure im Kohlendioxydstrome in die Vorlage überdestilliert. Nach Beendigung der Destillation erhitzen wir den Inhalt der Volhard'schen Ente zum Kochen, um das gelöste Kohlendioxyd zu vertreiben, und titrierten die entstandene Schwefelsäure mit n_{10} -Natronlauge.

Gearbeitet wurde mit der gleichen Leimlösung wie bei I, 4, von der wir wieder je 20 ccm zu den einzelnen Versuchen benutzten. Verbraucht wurden zur Neutralisation des Destillats 1,75, 1,65, 1,65, 1,60, 1,60 und 1,70 ccm n_{10} -Natronlauge.

Die erhaltenen Werte zeigen also eine bessere Uebereinstimmung, als bei der Wasserdampfdestillation erzielt wurde, eine so gute wie bei der Jodtitration allerdings nicht. Man hat bei diesem Verfahren auch den Vorteil, nicht so große Flüssigkeitsmengen zu erhalten, wie bei der Wasserdampfdestillation.

6. Titration unter Zusatz bestimmter Mengen von Sulfition zum Leim. Auffallendes Verhalten des Alizarins.

Die vorstehenden vergleichenden Versuche zeigten, daß die direkten Titrationsmethoden zur Bestimmung der Gesamtsäure und der schwefligen Säure befriedigend übereinstimmende Werte liefern. Jetzt war es vor allem wichtig, festzustellen, ob auch eine dem Leim noch zugesetzte, bestimmte Menge von Sulfition bei der Titration wieder quantitativ ermittelt werden kann.

¹³⁾ Vgl. W. Lange, loc. cit.

¹⁴⁾ R. Kißling, loc. cit.

Verwendet wurde eine Leimlösung, die auf je 20 ccm 2,20 ccm n_{10} -Natronlauge bei Phenolphthalein, 0,60 ccm n_{10} -Natronlauge bei Alizarin als Indikator und 1,6 ccm n_{10} -Jodlösung verbrauchte. Ihr wurde zugesetzt eine Lösung

von Schwefeldioxyd, von der je 20 ccm 4,8 ccm n_{10} -Natronlauge und 4,4 ccm n_{10} -Jodlösung beanspruchten.

Die bei diesen Versuchen beobachteten Werte sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

| Verbraucht ccm der n_{10} -Lösung von | NaOH | NaOH | NaOH | Jod |
|---|-----------------|------------|----------|--------|
| Indikator | Phenolphthalein | Rosolsäure | Alizarin | Stärke |
| 10 ccm Leim allein | 1,10 | 1,10 | 0,30 | 0,80 |
| 10 ccm H_2SO_3 allein | 2,40 | 2,40 | 2,40 | 2,20 |
| Mischung von 10 ccm Leim und 10 ccm H_2SO_3 | 3,55 | 3,50 | 0,55 | 3,05 |
| | 3,50 | 3,50 | 0,50 | 3,00 |
| Berechnet | 3,55 | 3,50 | 0,50 | 3,05 |
| | 3,50 | 3,50 | 2,70 | 3,00 |

Die Tabelle lehrt, daß die Ergebnisse der Titrationen mit n_{10} -Natronlauge sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Rosolsäure als Indikator und ebenso die Bestimmungen mit n_{10} -Jodlösung gut mit den berechneten Werten übereinstimmen. Dagegen weist die Titration mit n_{10} -Natronlauge und Alizarin als Indikator ein abweichendes Resultat auf, und zwar läßt sich eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit beobachten, die sich auch bei den späteren Messungen immer wieder bestätigte: Man erhielt bei der Bestimmung mit n_{10} -Natronlauge und Alizarin (c) die Differenz zwischen den bei der Titration mit n_{10} -Natronlauge und Phenolphthalein oder Rosolsäure einerseits (a) und bei der Bestimmung mit n_{10} -Jodlösung andererseits (b) verbrauchten ccm, so daß die Gleichung: $a - b = c$ gilt. c — die durch die Laugentitration mit Alizarin als Indikator ermittelte Differenz von Gesamtsäure und schwefliger Säure — wird in der Regel auf die durch Oxydation aus schwefliger Säure gebildete Schwefelsäure zurückzuführen sein.

Alizarin besitzt also die merkwürdige Eigenschaft, in Gegenwart von Leim bestimmter Konzentration — näheres siehe unter I, 7 — schweflige Säure nicht anzuzeigen.

In leimfreien Lösungen reagiert bekanntlich Alizarin prompt und sicher mit schwefliger Säure, wie auch aus Tabelle II ersichtlich ist. Kurz nach dem Zusatz von Leimlösung zu einer Lösung von Schwefeldioxyd tritt die Erscheinung des Farbenwechsels noch unvollkommen ein, und wenn die Mischung mindestens 5 Minuten lang sich selbst überlassen wird, ist eine Reaktion des Indikators nicht mehr festzustellen.

Wo. Ostwald hat in einer Mitteilung: „Zur Kolloidchemie der Indikatoren“¹⁵⁾ über die Einwirkung geringer Mengen von Schutzkolloiden auf den Farbumschlag des Kongorubins gegenüber Säuren, Neutralsalzen und Bariumhydroxyd berichtet und die hemmende Wirkung von Schutzkolloiden auf die Empfindlichkeit des Kongorubins nachgewiesen. Neu dürfte jedoch unsere Feststellung sein, daß in Alizarin ein Indikator vorliegt, der in Gegenwart von Schutzkolloiden eine für verschiedene Säuren selektive Empfindlichkeit besitzt.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, der für die Theorie und Praxis der Indikatoren von Wichtigkeit ist, sind in unserem Laboratorium bereits im Gange.

7. Günstigste Leimkonzentration bei der Titration.

Die Konzentration des Leims spielt bei den maßanalytischen Bestimmungen eine Rolle, einmal weil bei zu hohen Konzentrationen der Farbumschlag der Indikatoren wegen der Eigenfarbe des Leims schlecht erkennbar ist, andererseits weil Anwesenheit einer gewissen Mindestmenge von Leim nötig ist, damit das Alizarin seine selektive Wirkung gegenüber schwefliger Säure zu betätigen vermag. Zwischen unterer und oberer Grenze des zulässigen Leimgehalts wird also ein Gebiet der günstigsten Konzentration liegen.

Zur Feststellung dieser Grenzen wurden die beiden folgenden Versuchsreihen angestellt, und zwar galt die erste (Tabelle III) der Ermittlung der oberen, die zweite (Tabelle IV)

¹⁵⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 24, 67 (1919)

der Ermittlung der unteren Grenze des Leimgehalts. Gleichzeitig kamen bei der ersten Versuchsreihe nochmals die beiden Destillations-

methoden zur Anwendung, um auch in dieser Richtung noch weiteres Vergleichsmaterial beizubringen.

Tabelle III.

| Angewandt je 20 ccm Leim- lösung und ccm H ₂ O | Proz. Leim | Verbraucht ccm n/10-NaOH bei direkter Titration | | | Verbraucht ccm n/10-Jodlösung | Verbraucht ccm n/10-NaOH nach Destillation mit | |
|--|---------------|--|------------|----------|----------------------------------|---|-----------------|
| | | Phenolphthalein | Rosolsäure | Alizarin | Stärke | Dampf | CO ₂ |
| 0 | 10 | 3,40 | 3,40 | 1,30 | 1,70 | 1,20 | 1,50 |
| 2,2 | 9 | 3,40 | 3,40 | 1,30 | 1,70 | 1,20 | 1,70 |
| 5,0 | 8 | 3,40 | 3,40 | 1,20 | 1,70 | 1,30 | 1,70 |
| 8,6 | 7 | 3,40 | 3,40 | 1,20 | 1,70 | 1,30 | 1,80 |
| 13,4 | 6 | 3,20 | 3,20 | 1,30 | 1,70 | 1,50 | 1,70 |
| 20 | 5 | 3,20 | 3,20 | 1,30 | 1,70 | 1,40 | 1,60 |
| 30 | 4 | 3,20 | 3,10 | 1,40 | 1,70 | 1,60 | 1,60 |
| 46,6 | 3 | 3,10 | 3,10 | 1,40 | 1,70 | 1,70 | 1,50 |
| 80 | 2 | 3,10 | 3,10 | 1,40 | 1,70 | 1,60 | 1,40 |
| 180 | 1 | 3,10 | 3,10 | 1,30 | 1,70 | 1,60 | 1,50 |

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde ein absolut säurefreier Leim als Ausgangsmaterial benutzt, dessen Säuregehalt durch Zusatz einer Lösung von Schwefeldioxyd erzielt wurde. Verwendet wurde eine Säure, die auf je 10 ccm 6,2 ccm n/10-Natronlauge und 3,4 ccm n/10-Jodlösung verbrauchte, und der man steigende Mengen des säurefreien Leims zusetzte. Wir wählten diese Art der Versuchsausführung, um gleichzeitig prüfen zu können, ob auch unter diesen Bedingungen die gesamte hinzugefügte Säuremenge durch die Analyse wiedergefunden wird.

Tabelle IV.

| Zugesetzt ccm Leim- lösung | Proz. Leim | Verbraucht ccm n/10-NaOH | | | Verbraucht ccm n/10- Jodlösung |
|----------------------------------|---------------|--------------------------|------------|----------|--------------------------------------|
| | | Phenolphthalein | Rosolsäure | Alizarin | |
| 0 | 0 | 6,2 | 6,2 | 6,2 | 3,4 |
| 1 | 0,14 | 6,2 | 6,2 | 6,0 | 3,4 |
| 2 | 0,30 | 6,1 | 6,2 | 5,6 | 3,4 |
| 3 | 0,43 | 6,1 | 6,1 | 4,6 | 3,4 |
| 4 | 0,57 | 6,2 | 6,2 | 3,7 | 3,3 |
| 5 | 0,71 | 6,1 | 6,2 | 3,2 | 3,3 |
| 6 | 0,85 | 6,1 | 6,2 | 3,0 | 3,3 |
| 7 | 0,99 | 6,1 | 6,1 | 2,9 | 3,3 |
| 8 | 1,10 | 6,2 | 6,2 | 2,9 | 3,3 |
| 9 | 1,30 | 6,1 | 6,1 | 2,9 | 3,3 |
| 10 | 1,40 | 6,1 | 6,2 | 2,9 | 3,3 |
| 20 | 3,00 | 6,1 | 6,1 | 2,9 | 3,3 |
| 30 | 4,30 | 6,1 | 6,1 | 2,9 | 3,3 |
| 50 | 7,10 | 6,1 | 6,1 | 2,9 | 3,3 |
| 70 | 9,90 | 6,2 | 6,2 | 2,9 | 3,3 |

Aus den beiden Tabellen und Fig. 1 ergibt sich folgendes:

a) Durch Zusatz von Leim wird keine Säure der Titration entzogen;

b) die Titration mit n/10-Jodlösung gibt genau übereinstimmende Werte bei allen untersuchten Leimkonzentrationen;

c) die Destillationsmethoden sind, wie schon unter 1, 4 und 1, 5 nachgewiesen wurde, weniger genau, als die unmittelbare Titration mit n/10-Jodlösung;

d) die Bestimmung mit n/10-Natronlauge und Phenolphthalein oder Rosolsäure ist genau bei Leimgehalten von 0 bis 6 Proz. Die obere Grenze hängt auch von der mehr oder weniger dunklen Farbe des Leims ab;

e) bei der Titration mit n/10-Natronlauge und Alizarin tritt die Schutzwirkung des Leims erst von 1 Proz. Gehalt aufwärts ein. Bei Leimgehalten unter 1 Proz. zeigt auch Alizarin teilweise schweflige Säure an;

f) somit ergibt sich die Forderung, bei der Bestimmung des Säuregehalts im Knochenleim Leimkonzentrationen von 1–6 Proz. einzuhalten.

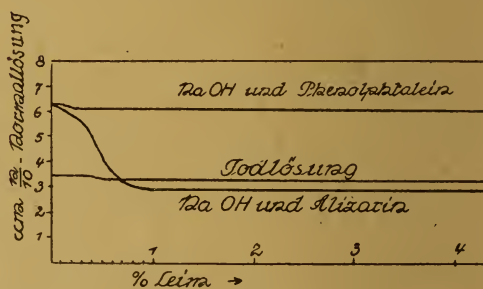


Fig. 1

8. Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die schweflige Säure im Leim.

Der Gehalt einer zehnprozentigen Knochenleimlösung an Gesamtsäure, schwefliger Säure und Schwefelsäure wurde innerhalb eines Zeitraumes von 7 Tagen durch Messungen verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, bei

der je 20 ccm zu den Einzelbestimmungen verwandt wurden, sind in Tabelle V und in Fig. 2 wiedergegeben.

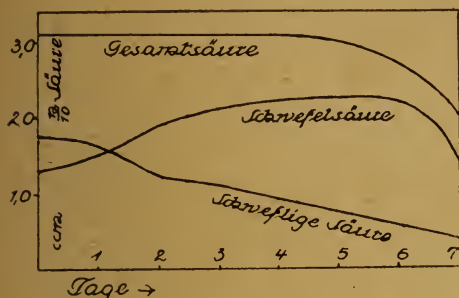


Fig. 2

Tabelle V.

| Tage nach Bereitung der Lösung | Verbraucht ccm n_{10} -NaOH | | | Verbraucht ccm n_{10} -Jodlösung |
|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------|---------------------------------------|
| | Phenol- phthalein | Rosol- säure | Alizarin | Stärke |
| 0 | 3,10 | 3,10 | 1,30 | 1,70 |
| 1 | 3,10 | 3,10 | 1,50 | 1,60 |
| 2 | 3,10 | 3,10 | 1,90 | 1,20 |
| 3 | 3,20 | 3,10 | 2,10 | 1,10 |
| 4 | 3,10 | 3,10 | 2,20 | 0,90 |
| 6 | 2,70 | 2,70 | 2,20 | 0,60 |
| 7 | 2,00 | 1,80 | 1,40 | 0,40 |

Vom 1. bis 4. Tag blieb die Gesamtsäure konstant, die schweflige Säure nahm ab, die Schwefelsäure zu, ganz wie zu erwarten war. Am 6. und 7. Tage zeigte sich ein wesentlich anderes Bild, da inzwischen Zersetzung des

Leims eingetreten war. Die schweflige Säure nahm zwar noch gleichmäßig ab, jedoch erfuhr auch der Gehalt an Schwefelsäure und damit zugleich die Gesamtsäure eine Verminderung. Jedenfalls wurden bei der Zersetzung des Leims Ammoniak oder Aminbasen gebildet, die einen Teil der Säure neutralisierten.

9. Gesamtsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure und Sulfit im Leim.

Normaler Knochenleim wird neben Schwefelsäure immer freie schweflige Säure enthalten. Zuweilen wird aber der Fall vorliegen, daß durch Zusatz von Alkali der Leim ganz oder teilweise neutralisiert wurde¹⁶⁾.

Um die Verhältnisse unter derartigen Bedingungen zu studieren, wurde eine Leimlösung unter Zusatz einer Lösung von primärem Natriumsulfit hergestellt. Je 20 ccm der Leimlösung allein verbrauchten mit Phenolphthalein 3,20 ccm, mit Alizarin 1,50 ccm n_{10} -Natronlauge, sowie 1,70 ccm n_{10} -Jodlösung. Von der Lösung des primären Natriumsulfits beanspruchten je 10 ccm 1,60 ccm n_{10} -Natronlauge und 3,25 ccm n_{10} -Jodlösung. Für die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle VI zusammengestellt sind, wurden je 20 ccm der Leimlösung mit 10 ccm derjenigen des primären Natriumsulfits gemischt.

¹⁶⁾ Daß die Herstellung eines derartigen neutralen Leims zwecklos ist, wurde schon erwähnt. Außerdem leidet meist auch Farbe und Qualität dabei.

Tabelle VI.

| | Verbraucht ccm n_{10} -NaOH | | | Verbraucht ccm n_{10} - Jodlösung Stärke d | Schweflige Säure be- rechnet aus b = a - c | Sulfit be- rechnet aus d - b |
|-------------------------------------|-------------------------------|------------|----------|--|---|------------------------------------|
| | Phenol- phthalein | Rosolsäure | Alizarin | | | |
| | a | b | c | | | |
| 20 ccm Leimlösung . . . | 3,20 | 3,20 | 1,50 | 1,70 | | |
| 10 ccm NaHSO_3 -Lösung . . | 1,60 | 1,60 | | 3,25 | | |
| Berechnet als Summe . . . | 4,80 | 4,80 | 1,50 | 4,95 | 3,30 | 1,65 |
| Versuch Nr. 1 | 4,90 | 4,90 | 0,75 | 4,90 | 4,15 | 0,75 |
| „ „ 2 | 4,80 | 4,90 | 0,75 | 4,90 | 4,15 | 0,75 |
| „ „ 3 | 4,80 | 4,80 | 0,80 | 4,90 | 4,00 | 0,80 |
| „ „ 4 | 4,90 | 4,80 | 0,80 | 4,90 | 4,00 | 0,80 |
| „ „ 5 | 4,80 | 4,80 | 0,75 | 4,90 | 4,05 | 0,85 |
| Mittel | 4,84 | 4,84 | 0,77 | 4,90 | 4,07 | 0,83 |

Die Gesamtsäure und der Jodverbrauch entsprachen den berechneten Werten. Dagegen erhielt man weniger Schwefelsäure und mehr schweflige Säure, wie vorausszusehen war, da die stärker dissoziierte Schwefelsäure eine entsprechende Menge schwefliger Säure in Freiheit setzt.

Durch die Titration gewinnt man die Zahlen für die Gesamtsäure (a) und Schwefelsäure (c), dann die Summe von schwefliger Säure und Sulfit (d). Man kann daraus leicht den Wert für schweflige Säure nach: $b = a - c$ und den für Sulfit nach: $e = d - b$ berechnen.

10. Verfahren zur Bestimmung von Gesamtsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Sulfit im Knochenleim.

Auf Grund unserer vorstehenden Untersuchungen ergibt sich für die Untersuchung des Knochenleims der folgende Weg:

a) Bei der Betriebskontrolle genügt meist die Bestimmung der Gesamtsäure. Man verwendet z. B. 10 ccm zehnprozentiger Leimlösung, verdünnt mit destilliertem Wasser auf das dreifache Volum, setzt 1 ccm einprozentiger Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit $n/10$ -Natronlauge.

b) Bei der analytischen Untersuchung von Fertigfabrikaten läßt man 10 g zerkleinerten Leim in einem Meßkolben von 250 ccm 12 bis 24 Stunden quellen. Dann löst man unter Erwärmen und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Man mißt je 25 ccm der Leimlösung ab, verdünnt auf das doppelte Volumen und titriert die Gesamtsäure mit $n/10$ -Natronlauge entweder mit 1 ccm einprozentiger Phenolphthaleinlösung oder 5 Tropfen Rosolsäure als Indikator bis zur schwachen Rosafärbung, die Schwefelsäure unter Zugabe von 5 Tropfen Alizarin bis zur Rotfärbung. Den Gehalt an schwefliger Säure ermittelt man durch Titration mit $n/10$ -Jodlösung mit Stärkelösung als Indikator.

Alle Titrationen werden in weißen Porzellschalen unter Umrühren mit Glasstäben ausgeführt.

Nur in zweifelhaften Fällen ist es notwendig, daß unter II beschriebene Destillationsverfahren anzuwenden, wobei die schweflige Säure oxidiert und gewichtsanalytisch als Bariumsulfat bestimmt wird.

II. Lederleim.

Lederleim reagiert meist neutral oder schwach alkalisch, selten sauer. Schweflige Säure wird daher meist in gebundener Form nachzuweisen sein. Nach den Erfahrungen beim Knochenleim läge es nahe, das Sulfit mit $n/10$ -Jodlösung zu titrieren. Es zeigte sich jedoch, daß der Lederleim gar nicht so selten auch andere Stoffe enthält, die ebenso wie schweflige Säure Jodlösung entfärben, z. B. Formaldehyd. Damit schied die direkte Bestimmung mit Jodlösung aus.

1. Vergleichende Versuche.

Benutzt wurde eine Flüssigkeit, die durch Lösen von 20 g Lederleim auf 250 ccm erhalten worden war.

a) Je 20 ccm der Leimlösung verbrauchten im Mittel 1,05 $n/10$ -Jodlösung.

b) 20 ccm der Leimlösung wurden mit 2 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt und im Dampfstrom destilliert (I, 4). Vorgelegt waren 50 ccm dreiprozentiger Wasserstoffperoxydlösung. Bei der Titration nach beendiger Destillation wurden 2 ccm $n/10$ -Natronlauge verbraucht.

c) 20 ccm der Leimlösung wurden nach Zugabe von 2 ccm 2 n-Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert. Als die Wasserstoffperoxydlösung zur Ausfällung der etwa gebildeten Schwefelsäure mit Bariumchlorid vermischt wurde, konnte auch nach längerer Zeit keine Abscheidung beobachtet werden.

Der auf Jod reagierende Stoff im Leim konnte somit weder freie noch gebundene schweflige Säure sein. Um seine Natur zu ermitteln, wurden die im folgenden beschriebenen Prüfungen angestellt.

2. Formaldehyd im Leim.

Wir richteten unser Augenmerk auf möglicherweise vorhandenen Formaldehyd, da dieser ja bekanntlich zur Konservierung des Leimleders sehr zum Leidwesen der Leimfabrikanten bisweilen angewandt wird. Verschiedentlich wird Formaldehyd auch während der Fabrikation dem Leim in geringem Maße hinzugefügt, um das Präparat vor dem Verderben zu schützen.

Zum Nachweis von Formaldehyd wurden 10 g Leim in wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure im Kohlendioxydstrome destilliert. In der Vorlage befanden sich 3 ccm fuchsinschweflige Säure, die sich nach und nach tief violett färbte. Damit war die Gegenwart von Formaldehyd nachgewiesen. Der Versuch wurde an mehreren Proben mit dem gleichen Ergebnis wiederholt, und vergleichsweise wurde auch eine Destillation unter gleichen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit von Leim ausgeführt. In diesem Falle blieb die fuchsinschweflige Säure farblos.

3. Bestimmung der schwefligen Säure.

Nach dieser Feststellung war die Möglichkeit, die schweflige Säure im Lederleim mit Hilfe einer Titrationsmethode zu bestimmen, ausgeschlossen. Nur die Destillationsmethoden blieben, bei denen die schweflige Säure durch Oxydationsmittel in Schwefelsäure überzuführen und diese gewichtsanalytisch zu ermitteln war. Außer der Destillation mit Wasserdampf oder Kohlendioxyd, die sich beim Knochenleim nicht ganz zuverlässig (I, 4, 5 und 7) erwiesen hatten,

wurde eine Kombination dieser beiden Verfahren mit zufriedenstellendem Erfolg benutzt.

Die Anordnung wurde derart getroffen, daß das Wasser einer verdünnten, mit Phosphorsäure schwach angesäuerten Leimlösung durch Erhitzen des Kolbens abdestilliert und gleichzeitig ein Strom von Kohlendioxyd durchgeleitet wurde. Der Dampf-Gasstrom wurde durch eine absteigende Röhre ohne Anwendung eines Kühlers in eine mit Jodlösung beschickte Volhard'sche Ente eingeleitet, wobei man letztere zur Kühlung in kaltes Wasser einstellte. Nach Vertreiben des überschüssigen Jods durch Erhitzen wurde die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt.

Mit dieser Arbeitsweise erhielten wir recht befriedigend übereinstimmende Werte (Tabelle VII). Angewandt wurden je 50 ccm einer zehnprozentigen, formaldehydfreien Lederleimlösung.

Tabelle VII.

| Verfahren | g BaSO ₄ | g SO ₂ |
|------------------------------------|---------------------|-------------------|
| Jodtitration | — | 0,0048 |
| CO ₂ -Destillation | 0,0150 | 0,0041 |
| „ „ | 0,0143 | 0,0039 |
| CO ₂ -Dampfdestillation | 0,0175 | 0,0048 |
| „ „ | 0,0165 | 0,0045 |
| „ „ | 0,0165 | 0,0045 |
| „ „ | 0,0172 | 0,0047 |

Um bei häufiger Wiederholung derartiger Bestimmungen die Arbeit möglichst zu vereinfachen, was sich besonders auch für Betriebslaboratorien empfiehlt, haben wir einen Spezialapparat zusammengestellt, den Fig. 3 veranschaulicht.

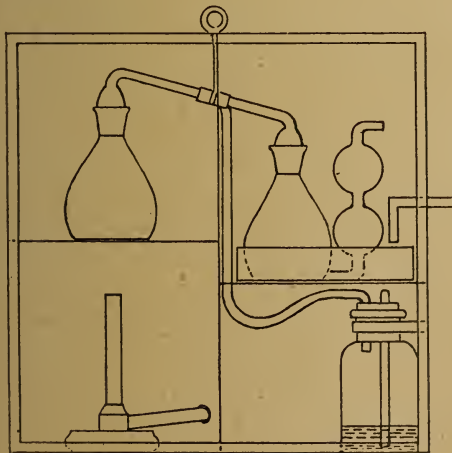


Fig. 3

Der Apparat ist in einen Blechkasten eingebaut, den man bei Nichtgebrauch vorn und hinten durch Blechschieber schließt. Eine senkrechte Mittelwand teilt den Kasten in 2 Hälften. Auf der linken Seite ist ein Brenner untergebracht und darüber ein Asbestdrahtnetz, auf dem der Destillationskolben Platz findet. Der Kolben trägt einen eingeschliffenen Stopfen, in den ein Gaseinleitungs- und ein Destillationsrohr eingeschmolzen ist. Dieses steht durch einen weiteren Schliff mit der Volhard'schen Ente in Verbindung. Eine kleine viereckige Blechwanne mit Wasserzu- und -abfluß dient zur Kühlung dieser Vorlage. An den beiden Glasröhren, die genau parallel geführt sind, ist eine Klemme befestigt; sie kann durch einen außerhalb des Gehäuses befindlichen Ring hochgezogen werden, wodurch das Destillationsrohr aus den beiden Schliffen herausgehoben wird. So lassen sich Kolben und Vorlage leicht aus dem Gehäuse herausnehmen. Im unteren Fache rechts ist noch je eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure zur Reinigung und Trocknung des Kohlendioxydstromes untergebracht.

Mit diesem Apparat wurden mit je 50 ccm vierprozentiger Leimlösung noch mehrere Bestimmungen durchgeführt, die seine Brauchbarkeit erwiesen (Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

| Verfahren | g BaSO ₄ | g SO ₂ | Proz. SO ₂ |
|------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Jodtitration | — | 0,0048 | 0,24 |
| CO ₂ -Dampfdestillation | 0,0169 | 0,0046 | 0,23 |
| „ „ | 0,0172 | 0,0047 | 0,24 |
| „ „ | 0,0169 | 0,0046 | 0,23 |
| „ „ | 0,0165 | 0,0045 | 0,23 |
| „ „ | 0,0175 | 0,0048 | 0,24 |
| „ „ | 0,0172 | 0,0047 | 0,24 |

4. Verfahren zur Bestimmung der schwefligen Säure im Lederleim.

Auf Grund der vorstehenden Versuchsergebnisse ist folgende Methode zur Prüfung des Lederleims ausgearbeitet worden.

Man läßt 25 g zerkleinerten Lederleim in einem 250 ccm fassenden Meßkolben quellen, löst durch Erwärmen und füllt bis zur Marke auf. Nach kräftigem Umschütteln prüft man, ob der Leim sauer, neutral oder alkalisch reagiert. Wird saure Reaktion festgestellt, so bestimmt man die freie Säure durch Titration von 10 ccm der Leimlösung mit n/10-Natronlauge unter Verwendung von 1 ccm Phenolphthaleinlösung als Indikator. Dann ermittelt

man den Verbrauch an n_{10} -Jodlösung. Jetzt werden 25 ccm der Leimlösung in den Erlenmeyerkolben einer der beiden beschriebenen Destillationsvorrichtungen abpipettiert, mit Wasser verdünnt und mit 5 ccm 2 n-Phosphorsäure vermischt. Man leitet längere Zeit Kohlendioxyd durch und destilliert etwa die Hälfte der Flüssigkeit in die mit Jodlösung beschickte und gekühlte Volhard'sche Ente ab. Nach beendigter Destillation wird der Inhalt der Vorlage quantitativ in ein Becherglas übergeführt, das überschüssige Jod durch Kochen vertrieben und die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Durch Multiplikation der gefundenen Gewichtsmenge Bariumsulfat mit der Zahl 10,9872 erhält man den Prozentgehalt des Leims am Schwefeldioxyd.

Ist trotz des Jodverbrauchs keine schweflige Säure anwesend, so wird der Rest der Leimlösung angesäuert und im Kohlendioxydstrome unter Anwendung eines Rückflußkühlers der Destillation unterworfen. Ein Reagensglas mit 3 ccm fuchsinschweflicher Säure wird vorgelegt. Färbt sich diese Flüssigkeit violett, so ist die Gegenwart von Formaldehyd erwiesen.

III. Mischleim.

Außer reinem Lederleim und reinem Knochenleim stellt man gelegentlich sog. „Mischleim“ her, indem man Rohmaterial beiderlei Herkunft gemischt verarbeitet oder Leimbrühen sowohl von Knochen als auch vom Leimleder in irgend einem Verhältnis mischt und dieses Produkt in der üblichen Weise fertig verarbeitet.

Die Prüfung auf Gesamtsäure erfolgt durch Titration mit n_{10} -Natronlauge und Phenolphthalein, die auf Schwefelsäure mit n_{10} -Natronlauge und Alizarin. Die Summe der freien und der gebundenen schwefligen Säure wird in der bei Lederleim angegebenen Weise durch kombinierte Destillation bestimmt. Aus diesen 3 Daten läßt sich sowohl die freie schweflige Säure als auch das Sulfit ermitteln.

IV. Untersuchung von Leimsorten verschiedener Herkunft.

An der Hand dieser Methoden wurde eine größere Zahl von Leimsorten untersucht, die uns von der Industrie bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden waren. Die Ergebnisse — jede Zahl ist das Mittel von 3 Messungen — sind in Tabelle IX und X zusammengestellt.

Tabelle IX. Knochenleime.

| Nr. | Leimmarke | Angewandte Leimmenge | Verbraucht ccm n_{10} -Jodlösung | Verbraucht ccm n_{10} -NaOH | | | Berechnet a — b | Proz. Gesamtsäure | Proz. schweflige Säure | Proz. Schwefelsäure |
|-----|-----------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------|-----------------|-------------------|------------------------|---------------------|
| | | | | Phenolphthalein | Rosolsäure | Alizarin | | | | |
| | | | b | a ₁ | a ₂ | c | | | | |
| 1 | M | 25 ccm = 1 g | 1,50 | 1,97 | 2,02 | 0,47 | 0,47 | 0,84 | 0,61 | 0,23 |
| 2 | I. E | „ | 2,25 | 2,50 | 2,50 | 0,27 | 0,25 | 1,05 | 0,92 | 0,13 |
| 3 | II. E | „ | 2,25 | 2,75 | 2,75 | 0,50 | 0,50 | 1,16 | 0,92 | 0,24 |
| 4 | III. E | „ | 1,75 | 2,25 | 2,25 | 0,50 | 0,50 | 0,96 | 0,72 | 0,24 |
| 5 | I. W | „ | 1,30 | 1,62 | 1,62 | 0,30 | 0,32 | 0,68 | 0,15 | 0,53 |
| 6 | I. A | „ | 3,65 | 4,12 | 4,13 | 0,50 | 0,47 | 1,74 | 1,50 | 0,24 |
| 7 | I. Ad | „ | 2,60 | 3,47 | 3,48 | 0,85 | 0,87 | 1,49 | 1,07 | 0,42 |
| 8 | X | „ | 0,75 | 1,02 | 1,00 | 0,25 | 0,26 | 0,43 | 0,31 | 0,12 |
| 9 | P. M | „ | 2,00 | 2,75 | 2,75 | 0,75 | 0,75 | 1,20 | 0,82 | 0,38 |

Tabelle X. Lederleime.

| Nr. | Leimmarke | Reaktion | Verbraucht ccm n_{10} -Jodlösung für je 10 ccm zehnproz. Leimlösung | Angewandte ccm zehnprozentiger Leimlösung zur Destillation | g BaSO ₄ | Proz. SO ₂ | Formaldehyd |
|-----|-----------|-----------|---|--|---------------------|-----------------------|-------------|
| | | | | | | | |
| 1 | E A | alkalisch | 1,25 | 25 | 0 | 0 | vorhanden |
| 2 | E B | „ | 1,75 | 25 | 0 | 0 | „ |
| 3 | N | neutral | 0,85 | 25 | 0,085 | 0,09 | |
| 4 | L | alkalisch | 0,85 | 25 | 0 | 0 | |
| 5 | Lg | „ | 0 | 25 | 0 | 0 | |
| 6 | S. I | neutral | 0,6 | 25 | 0 | 0 | |
| 7 | S. II | alkalisch | 0,4 | 25 | 0 | 0 | |
| 8 | O. I | neutral | 0,2 | 25 | 0 | 0 | |
| 9 | O. II | „ | 0,3 | 25 | 0 | 0 | |
| 10 | C | „ | 0,3 | 25 | 0,0007 | 0,008 | |
| 11 | W. I | alkalisch | 0,3 | 25 | 0 | 0 | Spuren |

Ein Blick auf die Untersuchungen ergibt, daß der Gehalt der Knochenleime, die alle sauer reagierten, an Gesamtsäure (a), schwefliger Säure (b) und Schwefelsäure (c) sich nach der unter I, 6 aufgestellten Beziehung: $a - b = c$ regelt. Alle untersuchten Lederleime reagierten neutral oder alkalisch. Die obige für den Säuregehalt im Knochenleim aufgefundene Gesetzmäßigkeit traf bei keinem Lederleim zu. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ist aber die Möglichkeit einer Unterscheidung zwischen Knochenleim und Lederleim unmittelbar gegeben.

Zusammenfassung.

1. Bei der Prüfung auf schweflige Säure sind für Knochenleim und Lederleim verschiedene Wege einzuschlagen. Knochenleim ist meist etwas sauer, Lederleim reagiert meist neutral oder alkalisch.

2. Bei Knochenleim läßt sich die Gesamtsäure in einfacher und sicherer Weise durch unmittelbare Titration mit $n/10$ -Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein oder Rosolsäure als Indikator bestimmen. Von Phenolphthalein muß je 1 ccm Lösung angewendet werden, von Rosolsäure je 5 Tropfen. Der Leimgehalt soll 1—6 Proz. betragen.

Die schweflige Säure kann durch unmittelbare Titration mit $n/10$ -Jodlösung recht genau ermittelt werden. Gebundene schweflige Säure ist in der Regel nicht zugegen.

Die Differenz zwischen Gesamtsäure und schwefliger Säure besteht zumeist aus Schwefel-

säure. Die gleichen, dieser Differenz entsprechenden Werte erhält man bei Titration des Leims mit $n/10$ -Natronlauge und Alizarin.

Alizarin besitzt also die auffallende Eigenschaft, bei Gegenwart von mindestens 1 Proz. Leim nicht mehr auf schweflige Säure zu reagieren, sondern nur noch auf starke Säuren.

Da bei Lederleimen diese Gesetzmäßigkeit bei der Säurebestimmung in keinem Falle angetroffen wurde, so kann dieselbe auch als ziemlich sicheres Kennzeichen zur Unterscheidung von Knochenleim und Lederleim dienen.

3. Für Lederleim kann die bei Knochenleim angewandte Prüfungsmethode nicht benutzt werden, da der Lederleim meist neutral oder alkalisch ist und zudem bisweilen auch Formaldehyd und andere auf Jodlösung reagierende Stoffe enthält.

Die gebundene schweflige Säure, gegebenenfalls auch die freie, wird nach Ansäuern mit Phosphorsäure im Wasserdampf- und Kohlendioxydstrome abdestilliert, in Jodlösung aufgefangen und als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt.

Formaldehyd wird durch Destillation im Kohlendioxydstrome unter Vorlage von fuchsin-schwefliger Säure festgestellt.

4. Mischleim wird wie Lederleim untersucht.

5. Die Brauchbarkeit der Methoden wurde an einer größeren Anzahl von Knochen- und Lederleimen verschiedener Herkunft nachgewiesen.

Zur Kenntnis der Sulfidsole II.*)

Die Solderstellung mittelst gasförmigen Schwefelwasserstoffes.

Von Friedrich-Vincenz v. Hahn (Leipzig).

(Eingegangen am 1. Juli 1921.)

1. Einleitung. Die wichtigste, wenn auch nicht älteste Methode zur Gewinnung kolloider Sulfidlösungen beruht auf der allgemeinen Reaktionsgleichung: $2 MA + M'SH = M_2S + HA + M'A$, worin M ein einwertiges Metallatom, M' ein einwertiges Metallatom oder Wasserstoff, A ein negatives Atom oder ein Atomkomplex sein soll. Diese Reaktionsgleichung gilt also für alle Darstellungsarten, die sich gasförmigen Schwefelwasserstoffs,

Schwefelwasserstoffwassers oder einer Lösung von (Alkali)-Sulfiden oder Sulfhydraten bedienen. Zunächst sollen in dieser Veröffentlichung die Methoden, die gasförmigen Schwefelwasserstoff verwenden, besprochen werden.

Bereits Berzelius war 1834¹⁾ diese Darstellungsmethode bekannt, jedoch erst Winsinger²⁾ wandte sie bewußt 1888 in seiner klassischen Arbeit „Sur l'état colloidal“ an. Besonders war es H. Schulze³⁾, der seine

¹⁾ J. J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl., (Dresden 1834).

²⁾ C. Winsinger, Bull. Acad. Roy. Belg. 1888, 390.

³⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [II] 25, 431 (1882); 27, 320 (1883).

*) Die erste Veröffentlichung dieser Reihe stellt meine Untersuchung über Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen, Koll.-Zeitschr. 27, 172 (1920) dar.

Aufmerksamkeit den Sulfidsolen zuwandte; er war der erste, der nähere Bedingungen für die Darstellung zu finden suchte. Seine Arbeiten verlieren nicht die allgemeine Bedeutung durch ihre Beschränkung auf die Sole des Arsensulfides und Antimonsulfides. Später wurde von Linder und Picton⁴⁾, Gutbier⁵⁾, Lottermoser⁶⁾, Paal⁷⁾ und Mukherjee⁸⁾ diese Art der Solderstellung immer wieder benutzt und weiter ausgebaut.

2. Die Variablen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff. Von den Nebenumständen und physikalischen Besonderheiten, die man zur Erzielung kolloider Sulfide bei dem Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in die Lösung der Metallsalze zu beachten hat, wird in den bisherigen kolloidchemischen Arbeiten nur die Konzentration erwähnt. Auf diese „Variable“ soll in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden. — Eine analytisch-chemische Arbeit von Scharrer⁹⁾ ließ allerdings auf die Möglichkeit eines Einflusses der verschiedensten Verhältnisse beim Einleiten auf die Stabilität der Sole schließen; freilich stellt Scharrer nur fest, daß bei gewissen Säurekonzentrationen, Temperaturen und Einleitegeschwindigkeiten die Abscheidung verschieden quantitativ erfolgt. Was aus dem übrigen Teil des Metallsalzes wird, in den Fällen, wo nur wenig Prozent der vorhandenen Menge als Sulfid grobdispers abgeschieden werden, wird nicht gesagt; auch ob die überstehende Lösung farblos oder (er untersucht Zinn und Antimon) gefärbt erscheint, wird, da in dieser Arbeit von Kolloiden nicht einmal dem Namen nach die Rede ist, obgleich das Thema geradezu darauf hinweist, nicht erwähnt. Aber schon wenn man die groben Systeme als Nachbargelände zu den kolloiden auffaßt, wo alle Uebergänge möglich sind, ist zu erwarten, daß sich aus den Ergebnissen an groben Niederschlägen Schlußfolgerungen auf das Verhalten kolloider Lösungen ziehen lassen.

Bekanntlich ist es eine in der analytisch-chemischen Literatur oft diskutierte Frage, wie lange man zur vollständigen Fällung einleiten

muß. Es war offenbar von Interesse nachzusehen, wie die Dauer der Einleitung auf die Stabilität der entstehenden Sole einwirkt. Apriori läßt sich vom kolloidchemischen Standpunkt aus jede Möglichkeit voraussagen: Langes Einleiten kann theoretisch sowohl koagulierend, als auch, unter anderen Bedingungen, stabilisierend oder peptisierend wirken. Beide Fälle finden sich in der Literatur zitiert. — Eine andere Frage beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstromes; auch hier kann man von vorn herein nur wenig über eine Erhöhung oder Verringerung der Stabilität bei verschiedenen Geschwindigkeiten vermuten. — Anders ist es bei dem Einfluß der Temperatur. Da das Kochen eines Soles meist ein Flocken, stets eine Teilchenvergrößerung mit sich bringt, ist zu erwarten, daß die bei Siedetemperatur hergestellten Sole instabil sein werden. Dies konnte durch systematische Untersuchungen auch bestätigt werden. Wie jedoch die Verhältnisse in dem Temperaturbereich bis zum beginnenden Sieden liegen, darüber konnte auch nur das Experiment Auskunft geben.

3. Die Stabilitätsbestimmung. Zunächst waren zwei experimentelle Fragen zu erledigen. Es mußte einerseits eine möglichst scharfe und handliche Methode zur Bestimmung der Stabilität gefunden, andererseits eine Apparatur ersonnen werden, die ein wohldefiniertes Einleiten des Schwefelwasserstoffes gestattet.

Das erste Erfordernis erfüllt eine Methode, die sich auf eine Farberscheinung aufbaut, über die ich schon berichtet habe.¹⁰⁾ Ich hatte folgende Erscheinung festgestellt: Versetzt man ein Silbersulfidsole mit wechselnden Mengen eines Elektrolyten, so nimmt das Sol, ehe die Vergrößerung bis zur Sedimentation führt, auf einige Stunden eine für den Fortschritt der Teilchenvergrößerung charakteristische Farbe an. Je nach der Beschaffenheit des Soles treten bei Zusatz von ca. 120 bis 60 Millimol KCl pro Liter des 1:1 mit dem Elektrolyten verdünnten Soles die Farben gelb (ungeflocktes Sol), grün, blau, veil, rot, kreß (Farbe des am meisten vergrößerten Soles) auf. Besonders der Veilton ist sehr scharf erkennbar. Außerdem geht aus den Tabellen der zitierten Arbeit hervor¹¹⁾, daß bei jedem Sol der Veilton bei einer gewissen, für die Stabilität des Soles charakteristischen

⁴⁾ S. E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc.

⁵⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 292 (1902); **42**, 325 (1904); **43**, 384 (1905).

⁶⁾ A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. [II] **75**, 293 (1907).

⁷⁾ C. Paal, Ber. **35**, 2195 (1919) u. ff.

⁸⁾ J. N. Mukherjee, Journ. Chem. Soc. London **115** (1919).

⁹⁾ F. Scharrer, Inaug.-Diss. Techn. Hochschule (München 1911).

¹⁰⁾ Koll.-Zeitschr. **27**, 172 (1920).

¹¹⁾ In der zitierten Arbeit ist folgende Berichtigung einzufügen: In der Tabelle II, Seite 174, lautet in der dritten Spalte die Bezeichnung für 46 ig natürlich „veil“ und nicht „blau“.

Elektrolytkonzentration erreicht wird. Soweit deshalb in den folgenden Untersuchungen Silbersulfidsole verwendet werden konnten, wurde die Elektrolytmenge, (in Millimol pro Liter des Gemisches aus ein Teil Sol und ein Teil Elektrolyt), die den Veilton nach 5 Minuten hervorzurufen im Stande war, als „Veilwert“ bezeichnet, und als kennzeichnend für die Stabilität des Soles angesehen. Dieser Farbton mißt ungefähr 44 nach der Ostwald'schen Farblehre.

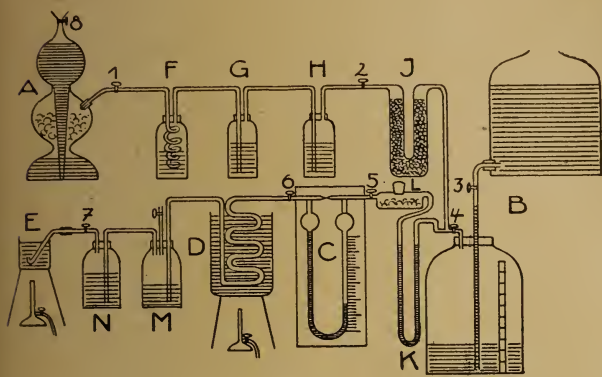


Fig. 1

4. Die Apparatur. Da die Schwefelwasserstofferzeugung mittelst eines Kipp'schen Apparates allein für die vorliegenden Zwecke nicht ausgiebig und konstant genug war, wurde eine andere Anordnung benutzt; das in einem Kipp'schen Apparat (A) von zwei Liter Inhalt erzeugte Gas wurde in ein Gasometer geleitet. Dieses hatte die aus B (Fig. 1) ersichtliche Form. Es faßte ca. neun Liter; der obere Ballon stand 19 cm über dem unteren. Bei vollständiger Füllung stand das Gas also unter einem Ueberdruck von 80 cm Wassersäule, oder $\frac{1}{12}$ Atmosphäre. Nachdem sieben bis acht Liter aus dem Gasometer ausgeströmt waren, betrug der Druck nur noch 25 cm Wassersäule. Dieser Umstand bedingt eine Korrektur bei der Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit.

Das Füllen des Gasometers ließ sich nicht ohne weiteres mit einem Kipp'schen Apparat anstellen, da dieser nicht einen Druck von 80 cm Wassersäule ergibt. Deshalb wurde die Vorrichtung getroffen, daß der Kipp'sche Apparat an seinem oberen Ende verschlossen wurde, sobald die Säure das Schwefeleisen erreicht hatte. Der nunmehr entstehende Druck gestattet ohne weiteres die Füllung des Gasometers.

Für kurze Einleitezeiten wurde nach Füllung des Gasometers das Gas aus diesem ausströmen gelassen und gelangte durch die noch zu be-

schreibende Rohrleitung in das Gefäß, das die Metallsalzlösung enthielt. Betrug die zu entnehmende Gasmenge nicht mehr als ein Liter, (es befand sich an der Außenseite des Gasometers ein Pegel) so konnte der Druckunterschied bei Beginn und am Schluß der Einleitung vernachlässigt werden. War dagegen eine längere Einleitezeit und ein größeres Gasquantum nötig, so mußte entweder der Hahn allmählich immer weiter geöffnet werden, oder aber es mußte während des Verbrauchs gleichzeitig Gas in das Gasometer eingebracht werden, damit der Druck konstant gehalten wurde. Wenn gleichzeitig während des Verbrauchs der Kipp'sche Apparat in Tätigkeit gesetzt wurde, diente das Gasometer also nur als Mariotte'sche Flasche.

Als Sperrflüssigkeit wurde Wasser verwendet, da bei der gebrauchten Konstruktion des Gasometers immer wieder die gleiche Menge Sperrflüssigkeit verwendet wird, dieses sich also schnell mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann vor den in der Literatur angegebenen konzentrierten Salzlösungen den Vorzug hat, daß kein störendes Auskristallisieren eintreten kann.

Um einer allzustarken Schwefelabscheidung im Gasometer vorzubeugen, mußte das Gas von etwa mitgerissenen Säuretröpfchen gereinigt werden. Deshalb wurden drei Waschflaschen, eine mit schwacher Lauge (F in Fig. 1) und zwei mit Wasser (G und H), und eine mit Glaskugeln gefüllte Röhre (J) zwischengeschaltet. Mehrere im Abstand von je zwei Monaten gemachte Analysen des Gases (durch Absorption durch Bleiazetatlösung in der Absorptionspipette und Volumenmessung in einer Hempel'schen Gasbürette) ergaben, daß das Gas ca. 94 bis 97% H_2S enthielt. Das Eindringen von etwas Luft ist ja beim Füllen des Kipp'schen Apparates schwer vermeidlich. Schweflige Säure (SO_2) konnte nie beobachtet werden.

Zu späteren Untersuchungen wurde eine Vereinigung des Gasgenerators mit dem Gasometer verwendet, wie sie die Apparatur von B. D. Steele und H. G. Denham¹²⁾ darstellt, auf deren Abbildung in der Originalarbeit oder im Chemischen Zentralblatt verwiesen werden muß. Dieser Apparat hat sich besonders zur Entnahme größerer Gasmengen sehr geeignet erwiesen.

Eine andere Art der Schwefelwasserstoffdarstellung durch Synthese aus den Elementen

¹²⁾ B. D. Steele u. H. G. Denham, Journ. Chem. Soc. London 117, 537 (1920); Zentralblatt 1921, II, 241.

ist von Tiede und Schleede¹³⁾ beschrieben worden. Die Ausbeuten mit dieser betragen jedoch nur 62 Volumprozent H_2S + 38 Volumprozent H_2 . Diese Art der Darstellung wurde deshalb vorläufig nicht verwendet.

Um mit einer möglichst scharf definierten Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs arbeiten zu können, wurde das Gas durch den in Fig. 1 mit C bezeichneten Strömungsmesser geleitet. Dieser zuerst von Edelmann¹⁴⁾ beschriebene Apparat beruht auf dem Prinzip des Differentialmanometers. Durch den Hahn 5 (Fig. 1) tritt das Gas in ihn ein, durch Hahn 6 aus. Zwischen beiden strömt es durch eine Kapillare von 3 cm Länge und 0,4 mm Weite. Dadurch ist der Druck des Gases auf das als Sperrflüssigkeit dienende Paraffinöl im rechten Schenkel des angesetzten U-Rohres stärker als im linken. Die Verschiebung der Oberfläche der Sperrflüssigkeit ist ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit. Zur quantitativen Festlegung der Verhältnisse wurde eine Eichung vorgenommen.

Es soll noch hervorgehoben werden, daß die Sperrflüssigkeit sich sehr schnell und genau einstellte, und daß schon kleine Abweichungen in der normalen Strömung einen Ausschlag bewirkten. Eine größere Störung konnte nur bemerkt werden, wenn die Kapillare feucht wurde. Um das zu vermeiden, wurde zwischen Gasometer und Strömungsmesser eine Trockenflasche (L) gelegt, die mit Stücken von Phosphorpentoxyd gefüllt waren; außerdem wurde das Gas noch durch eine Säule K mit Glaswolle geleitet.

Beträgt die Geschwindigkeit des Gasstromes weniger als 50 ccm pro Minute, so arbeitet der Edelmann'sche Apparat nicht mehr sehr genau, wenigstens nicht mit Paraffinölfüllung. Es müßte dann vielleicht eine Füllung mit einer spezifisch leichteren Flüssigkeit verwendet werden. Um dieser experimentellen Schwierigkeit zu entgehen, wurde in solchen Fällen die Methode des Blasenählens nach der Stoppuhr verwendet. Die nächstfolgende Waschflasche (M in Fig. 1) trug deshalb eine Marke, bis zu der die Waschflüssigkeit (Wasser) eingefüllt wurde. Einige Messungen ergaben, daß bei einer Blasenzahl von 140 pro Minute ungefähr 50 ccm durchströmten. Bei diesen kleinen Geschwindigkeiten und dem dadurch bedingten geringen

Gasverbrauch konnte der Gasometerdruck als konstant angesehen werden. Es ist deshalb eigentlich nur eine Messung und eine gelegentliche Nachprüfung mit der Stoppuhr notwendig.

Ist das Schwefelwasserstoffgas durch den Strömungsmesser durchgegangen, so gelangt es in eine Spiralaröhre, die sich in einem Becherglas mit Salzwasser befindet. (D in Fig. 1) Hier kann das Gas vorgewärmt werden, damit beim Einleiten bei höherer Temperatur keine Abkühlung durch das einströmende Gas erfolgt. Andererseits konnte durch Einbringen von Kältemischungen das Gas abgekühlt werden. Eine etwaige Zersetzung des Gases durch die Temperatureinwirkung konnte nicht beobachtet werden.

Hinter dieser Wärmeeinrichtung konnte eine Waschflasche (N) eingesetzt werden, in der sich das betreffende Dispersionsmittel (Wasser, Alkohol, Aether usw.) als Waschflüssigkeit befand.

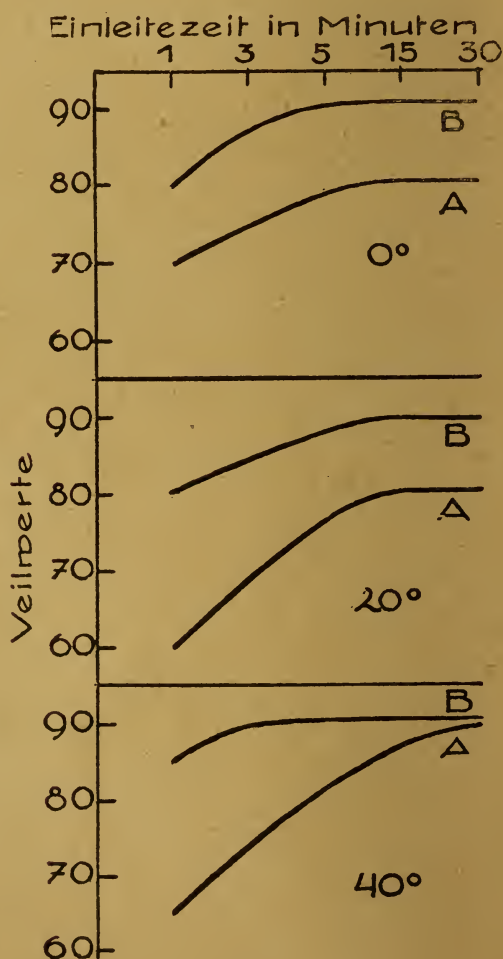


Fig. 2

¹³⁾ E. Tiede u. A. Schleede, Ber. 53, 1723 (1920).

¹⁴⁾ L. Edelmann, Meteorol. Zeitschr. 1896, 332.

5. Der Einfluß der Einleitedauer. Da aus der kolloidchemischen wie aus der analytischen Literatur nichts über den Einfluß der Einleitedauer auf die Stabilität eines Suspensoides bekannt ist, wurden zunächst Stabilitätsbestimmungen nach der Veilwert-Methode an Solen vorgenommen, die unter sonst gleichen Bedingungen bei variierender Einleitedauer hergestellt waren. Diese Untersuchungen sind deshalb also von Interesse, weil durch Stabilitätsbestimmungen gezeigt werden kann, in welcher Teilchengröße sich das Reaktionsprodukt am Ende der verschiedenen Einleitezeiten befindet, ob eine Vergrößerung oder Verkleinerung stattfindet, ob sich unvollkommene Abscheidung auch in der Stabilität äußert usw. Die Versuche wurden nun so vorgenommen, daß bei konstanter Geschwindigkeit, nämlich zuerst 100 ccm pro Minute (A), dann bei 400 ccm pro Minute (B) und Variation der Temperatur fünf Einleitezeiten angewendet wurden: 1 Minute, 3, 5, 15 und 30 Minuten. Als Vergleichssol wurde das aus Silbernitrat von der Konzentration $n/500$ hergestellte Silbersulfidsol verwendet, weil an ihm durch Angabe des Veilwertes eine genauere Kennzeichnung möglich ist, als es bei den anderen Solen, an denen man nur Flockungswerte bestimmen kann, der Fall ist. Die nachstehende Tabelle I gibt diese Werte an, die Kurven der Fig. 2 stellen sie graphisch für die verschiedenen Temperaturen dar.

Tabelle I. Veilwerte zur Kennzeichnung der Stabilität bei verschiedener Dauer des Einleitens.

| Einleitedauer: | Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes 100 ccm pro Minute | | | | | 400 ccm pro Minute | | | | |
|----------------|--|-----|-----|-----|------|--------------------|-----|-------|-----|--|
| | 0° | 20° | 40° | 70° | 100° | 0° | 20° | 40° | 70° | |
| 1 Minute | 70 | 60 | 65 | 80 | 80 | 80 | 80 | 90 | 80 | |
| 3 Minuten | 75 | 70 | 75 | 80 | 80 | 90 | 85 | (100) | 90 | |
| 5 „ | 80 | 80 | 80 | 90 | 60 | 90 | 90 | 90 | 90 | |
| 15 „ | 80 | 80 | 90 | 90 | 100 | 90 | 90 | 90 | 100 | |
| 30 „ | 80 | 80 | 90 | — | — | 90 | — | — | — | |

Fast ausnahmslos ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß bei geringer Einleitedauer die Stabilität niedriger ist, als bei längerer. Das zeigt sich in den Kurven darin, daß bei niedriger Einleitedauer (Abszisse) der Veilwert

(Ordinate), der wie erwähnt, ein Maß für die Stabilität ist, deutlich niedriger ist, als bei längerer Einleitedauer. Ein Unterschied zwischen den Einleitezeiten von 5 Minuten, 15 Minuten und 30 Minuten ist nicht zu erkennen; der Veilwert erreicht einen annähernd konstanten Wert: die Stabilitätskurven verlaufen annähernd horizontal. Die Werte bei 100° sind garnicht reproduzierbar, worauf in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden soll.

6. Der Einfluß der Temperatur. Aus den Ergebnissen dieser letzten Versuche geht nebenbei hervor, daß die Temperatur eine große Rolle für die Stabilität spielt; da, wie schon erwähnt, durch längeres Sieden die Sole meist geflockt werden, war das schon zu erwarten. Die folgenden Untersuchungen zeigen aber, daß in dem Raum bis zum beginnenden Sieden die Stabilität mit der Temperatur steigt, und erst beim Eintreten in die tatsächliche Siedetemperatur fällt.

Zuerst konnten bei diesen Untersuchungen keine genauen Werte erzielt werden, wenn sich nur das Kölbchen mit der Metallsalzlösung in einem temperierten Bad befand. Erst als auch das Schwefelwasserstoffgas vorgewärmt wurde, war es möglich, reproduzierbare Werte zu erhalten.

Wieder wurde als Kriterium für die verschiedenen Stabilitäten der Veilwert benutzt. Als Vergleichssol wurde die gleiche Lösung verwendet wie bei den Beobachtungen der Einleitedauer, ein Silbersulfidsol, das durch Einleiten in eine fünfhunderstel normale Silbernitratlösung erhalten wurde. Nach den Ergebnissen des letzten Abschnittes wurde die Einleitezeit von 5 Minuten konstant gelassen und nur die Strömungsgeschwindigkeit variiert. — Es sei hier bemerkt, daß nur der Kürze halber die Werte für vier Strömungsgeschwindigkeiten angegeben werden. Selbstverständlich sind zur genaueren Festlegung der Erscheinung viel mehr verschiedene Zwischenwerte von Temperatur,

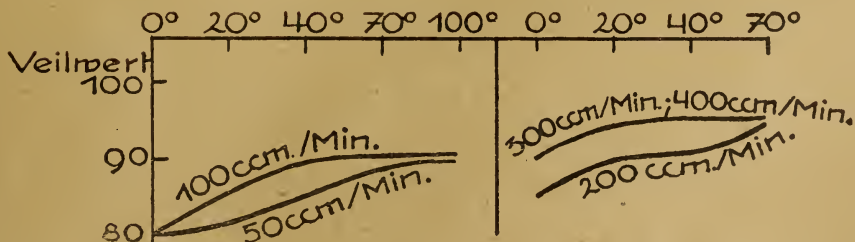


Fig. 3

Zeit usw. untersucht worden. Da die Unterschiede nicht sehr groß sind, sind in der Tabelle nur die Werte für 0° , 20° , 40° , 70° und 100° zusammengestellt, die übrigen aber bei der Konstruktion der Kurven in Fig. 3 mit berücksichtigt worden.

Tabelle II. Veilwerte zur Kennzeichnung der Stabilität bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur Grad | 50 ccm/Min. | 100 ccm/Min. | 200 ccm/Min. | 300 ccm/Min. | 400 ccm/Min. |
|-----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0 | 80 | 80 | 85 | 90 | 90 |
| 20 | 80 | 85 | 90 | 95 | 95 |
| 40 | 85 | 90 | 90 | 95 | 95 |
| 70 | 90 | 90 | 95 | 95 | 95 |
| 100 | 90 | 70? | 60? | — | — |

7. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit. Auch bei diesen Untersuchungen wurde die Stabilität in Veilwerten gemessen. Als Sol diente zunächst ein Silbersulfid sol (aus Nitrat hergestellt) von der Konzentration $n/500$. Um aber den etwaigen Fehler, der durch die Verwendung nur eines bestimmten Soles hineinkommen kann, auszuschließen, wurde ein Quecksilbersulfid sol (aus Zyanid) von der Konzentration $n/100$ verwendet. Die Kurve der an diesem Sol bestimmten Flockungswerte läuft

Tabelle III. Veilwerte zur Kennzeichnung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit.

| Strömungsgeschwindigkeit | A | B |
|--------------------------|---------|---------|
| 20 ccm/Minute | 60 (60) | 65 (65) |
| 50 " " | 70 (65) | 70 (70) |
| 100 " " | 75 (75) | 80 (75) |
| 200 " " | 80 (85) | 90 (85) |
| 300 " " | 90 (90) | 90 (90) |
| 400 " " | 90 (90) | 90 (90) |

mit der der Veilwerte des Silbersulfidsoles vollständig symbat. Als Strömungsgeschwindigkeiten wurden untersucht: 20, 50, 100, 200, 300, 400 ccm pro Minute. Die Temperatur von 20° und die Einleitdauer von 5 Minuten wurden konstant gehalten; so entstand die Kurve und Tabelle A. Mit 70° und 15 Minuten Einleitdauer die Werte unter B.

Diese Kurven ergeben, daß der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffgases auf die Stabilität ziemlich erheblich ist. Die Unterschiede betragen bis zu 30 Millimol, also 50% der angewandten Elektrolytmenge. Da die Unterschiede bei sonstigen Bestimmungen oft sehr klein sind, zeigt es sich, daß man es hier mit einer nicht zu vernachlässigenden Größe zu tun hat.

Strömungsgeschwindigkeit in ccm. pro Min.

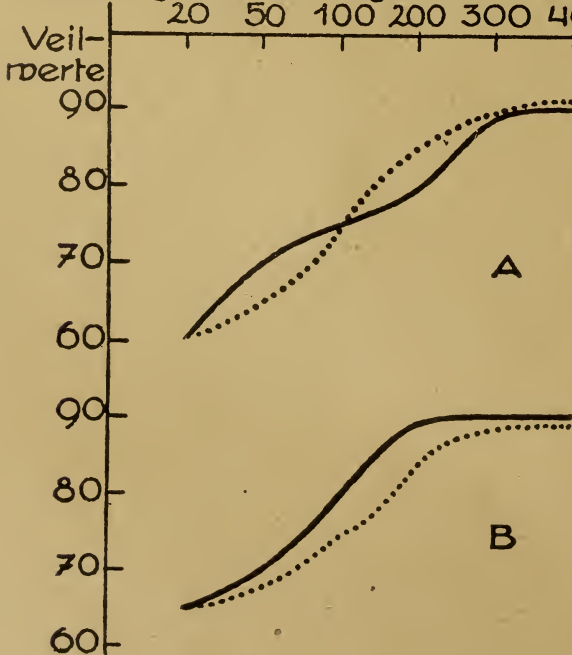


Fig. 4

Als Erklärung für diese Erscheinung könnte man zunächst an eine Rückwirkung des Gasstromes denken. Der langsamer eintretende Gasstrom bleibt länger in Berührung mit der gleichen Flüssigkeitsmenge, als der schnell hindurchgehende. Dadurch könnten größere Teilchen entstehen und man könnte sich denken, daß also dieser Umstand das Wachstum zu größeren Teilchen begünstigen würde. Zwei Wege wurden deshalb eingeschlagen, um diese Möglichkeit zu untersuchen. Zunächst wurden verschiedene Düsen zum Einleiten des Gases verwendet. Benutzt man nämlich einmal eine Kapillare von 0,5 mm Weite, das andere Mal eine überspannene Kelchdüse, so ist die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit in beiden Fällen ganz verschieden. Die Kapillardüse entläßt das Gas in einem kontinuierlich aussehenden

kegelförmigen Strahl, die Kelchdüse in vielen einzelnen Bläschen. Die Werte, die mit der letzteren erhalten sind, wurden in Klammern hinter die Zahlen der Tabelle III und mit punktierter Linie in die Kurven der Fig. 4 eingetragen. Man sieht, daß fast kein Unterschied zwischen den beiden Arten vorliegt. Das scheint schon darauf hinzudeuten, daß es sich hierbei nicht um Rückwirkungen handelt. Dann wurde aber auch während des Einleitens eine sehr intensive Rührung durch einen elektrisch betriebenen propellerartigen Rührer vorgenommen. Die so erhaltenen Werte decken sich vollständig mit den an Solen, die ohne Rührung hergestellt waren, gewonnenen.

Als eine besondere Art der Durchleitung wurden noch die folgenden Versuche gemacht. Es wurde ein Kölbchen verwendet, dessen eingeschliffener Glasstopfen eine Durchbohrung mit einem bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Rohr hat, durch das das Gas eingeleitet werden kann. Das Gas wird in diesem Gefäß nur so lange durchperlen, bis der gleiche Druck in dem Gasraum des Kölbchens wie im Gasometer herrscht. Die Sättigung erfolgt nun beim Umschütteln des Kölbchens sehr viel schneller als bei anderen Einleitearten. Die so erhaltenen Sole zeichnen sich durch abnorm große Stabilität aus. Der Veilwert eines so erhaltenen Silbersulfidsoles betrug in drei Fällen 95, 105, 75. Eine gute Uebereinstimmung ist nicht erzielt worden, vielleicht weil das Schütteln mit der Hand nicht gleichmäßig zu bewerkstelligen ist.

8. Zusammenfassung. Es wurde zunächst untersucht, durch welche Umstände beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen von Metallsalzen die Stabilität der entstehenden Sole beeinflusst wird. Besonders ist die Einleitedauer, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Gases von großem Einfluß auf die Stabilität. Als Erklärung für die Wirkungsweise dieser Variablen erscheinen mir die folgenden

Betrachtungen am angemessensten: Insbesondere durch P. P. v. Weimarn¹⁵⁾ ist man mit der Tatsache bekannt geworden, daß die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung von großem Einfluß auf den Dispersitätsgrad des erhaltenen Systemes ist. Je schneller die Bildung erfolgt, um so höher dispers ist in der Regel das resultierende System. Von diesem Gesichtspunkt aus lassen sich in der Tat die Wirkungen der drei hier betrachteten Variablen erklären. So ist es einleuchtend, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags ihr Maximum erst dann erreicht, wenn die Einleitedauer einen gewissen Wert erreicht hat, daß aber dann eine weitere Steigerung der Einleitedauer ohne Einfluß bleibt. Desgleichen wird die Bildungsgeschwindigkeit natürlich mit steigender Temperatur zunehmen. Sie wird ferner aber auch mit der Strömungsgeschwindigkeit wachsen. Alle drei Variablen wirken also im Sinne einer Steigerung der Bildungsgeschwindigkeit und damit im Sinne einer Dispersitäts-erhöhung. Letzterer Einfluß ist aber offenbar identisch mit einer Vermehrung der Stabilität.

Bei der Ausarbeitung dieser, wie der noch zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Sulfidsole habe ich mich des steten Interesses und der wohlwollenden Förderung des Herrn Geheimrat Le Blanc erfreuen dürfen; ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle meinen ganz ergebenen Dank dafür auszusprechen. Ganz besonderen Dank möchte ich aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Wo. Ostwald, aussprechen für seine stetige Anteilnahme und unermüdlische, tatkräftige Hilfe an diesen Untersuchungen.

Leipzig, Juni 1921.

*Physikalisch-chemisches Institut
der Universität.*

¹⁵⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 1, 396 (1921).

Beitrag zur Kenntnis photographisch-kolloidchemischer Kristallisationsvorgänge.

Von A. Steigmann (Heilbronn).

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfates mit Hydrosulfit handeln zwei Arbeiten des Verfassers, die unlängst in der Kolloidzeitschrift erschienen sind, 27, 5 (1920), 28, 1 (1921). Es seien an dieser Stelle noch

einige Nachträge theoretischer Natur zu diesen Arbeiten gestattet:

Der Verfasser stellte fest, daß bei Reduktionen von Silbersalzen mit Hydrosulfit bei Anwesenheit von Gelatine verhältnismäßig feine

gelbe bis gelbbraune Silbersole entstehen und führt diese Erscheinung, die sich bei anderen photographischen Entwicklern nicht oder nur zu Beginn der Reduktion zeigt, auf starke Silberübersättigungen zurück, die eben nur bei Reduktion mit Hydrosulfit und hauptsächlich bei Verwendung alkalischer Hydrosulfitlösungen auftreten. Durch die starken Silberübersättigungen wird die Kondensationsgeschwindigkeit w , mit der die naszierenden Silbermoleküle zu Molekularkomplexen (Keimen) zusammentreten, stark erhöht und damit nach P. P. v. Weimarn¹⁾ auch die Zahl der entstehenden Keime, so daß also beim Eintritt in die zweite Phase der Kristallisation (Wachstum der Keime) das Silber sich auf eine zu große Zahl von Keimen verteilen muß, als daß der einzelne Kristallisationspunkt noch wachsen könnte.

Für die Entstehung feiner Sole wurde bisher nur die bei Hydrosulfitreduktion auftretende große Uebersättigung verantwortlich gemacht, obgleich dieselbe eine sekundäre Erscheinung ist. Es müssen jedoch noch andere Faktoren als die hohe Keimzahl der Entstehung größerer Kriställchen entgegenwirken. Bringt man nämlich Silberkeime, die auf die besprochene Weise entstanden sind, in keimfreie frische Reduktionsgemische, so wachsen sie nicht, wie man eigentlich annehmen sollte. Da eine Erklärung für dieses seltsame Verhalten zu einem Verständnis der Vorgänge bei der Silberspiegelbildung und vor allem für die Entstehung der Uebersättigung führen könnte, soll ein Versuch hierzu nachgetragen werden. Es wurde von dem Verfasser als merkwürdig bezeichnet, daß Gelatine und organische Entwicklerreste scheinbar einen sehr günstigen Einfluß auf die Silberspiegelbildung ausüben, eine Tatsache, auf die übrigens schon Kohlschütter hingewiesen hat. Die Wirkung dieser Substanzen ist (wie derselbe Forscher meines Wissens annimmt), auf ein Eindringen ihrer Moleküle in das Raumgitter der Silberkriställchen zurückzuführen, was zu einer Desorientierung der Ag-Atome bzw. Moleküle in der Oberflächenschicht der Ag-Kriställchen führt. Dieselbe Unordnung, die durch Kolloide im Raumgitter des Silbers hervorgerufen wird, kann auch durch weniger komplexe Moleküle zustande kommen, in besonders starkem Maße durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, das nach Untersuchungen von Lüppo-Cramer²⁾ vom Silber stark adsor-

biert wird und in letzter Instanz die Ursache des Abschwächungsvorganges mit Persulfat ist.

Wie Lehmann³⁾ gezeigt hat, kann durch diese Störungen in der Kristalloberfläche (bei kolloiden Kriställchen mit ihrer großen spez. Oberfläche ist die Strukturverletzung besonders groß) die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle gleich null werden. Eben dieser Fall scheint bei der Reduktion von Silbersalzen mit Hydrosulfit sehr früh einzutreten. Der Orientierungsgrad der Silbermoleküle an der Oberfläche wird so gering, daß sie die zum Wachstum nötigen vektoriellen Kräfte nicht mehr betätigen können, mit anderen Worten: sie verlieren die Fähigkeit, die Uebersättigung der Silberlösung, aus der sie sich ausscheiden, aufzuheben, wodurch notwendig eine für die Bildung zahlreicher Keime günstige Steigerung der Uebersättigung eintritt.

Für das Silberspiegelproblem ergibt sich aus dem Vorangehenden, daß Natriumsilberthiosulfatlösungen mit Thiosulfatüberschuß für die Spiegelherstellung deshalb geeignet sind, weil Thiosulfat die Keime nur bis zu einem für die Spiegelentstehung besonders günstigen Dispersitätsgrad heranwachsen läßt.

Es ist nun höchst seltsam, daß bei Anwesenheit von KJ in sauren Reduktionsgemischen diese starken Störungen in der Kristallstruktur des Silbers einigermaßen unterdrückt werden. KJ bzw. AgJ dürfte vom Ag adsorbiert werden und dieses oberflächlich in den Komplex Ag-AgJ verwandeln, der gegen Thiosulfat äußerst widerstandsfähig sein muß.

Ähnlichen Struktur- und Kristallisationsstörungen, wie sie hier mitgeteilt wurden, können wir auf photographisch-kolloidchemischem Gebiet häufig begegnen. Lüppo-Cramer fand, daß kolloides Silber (Dextrin-Silber nach Carey Lea) in den üblichen Versilberungslösungen die Reduktion nicht beschleunigt⁴⁾. Diese Erscheinung ist sicherlich auf eine Desorientierung der Silbermoleküle des Dextrin- bzw. Belichtungskeimsilbers durch die Agentien der Versilberungslösung zurückzuführen, die noch größer zu sein scheint, als bei unserem kolloiden Silber durch Thiosulfat. Man kann daraus folgern, daß die Versilberungslösungen ganz allgemein Komponenten enthalten, die dem Kristallwachstum des Silbers entgegenwirken bzw. auf einen hohen Disper-

¹⁾ P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911) 46.

²⁾ Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. (Dresden 1908); Photograph. Industrie 1919 u. 20, 20.

³⁾ P. P. v. Weimarn, Grundzüge d. Dispersoidchemie, 47.

⁴⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 28, 26 (1921).

sitätsgrad desselben hinwirken. Andere Versuche desselben Forschers⁵⁾ zeigen ebenfalls sehr deutlich den kristallisationshemmenden Einfluß fremder Substanzen auf wachsende Kristalle. Es sind das seine Untersuchungen über den Einfluß von Farbstoffen, (darunter auch Phenosafranin), auf die Reifung des Bromsilbers durch Ammoniak. Dieselben zeigen, daß Farbstoffe, besser noch als Eiweiß, die Kristallisation des Bromsilbers durch Reifung verhindern, woraus sich ergibt, daß die Unterbindung der Reifung nicht mit der Schutzkolloidnatur der Farbstoffe zusammenhängt, sondern höchst wahrscheinlich mit dem Eindringen in das Raumgitter des Bromsilbers. Dadurch wird die Regelmäßigkeit der Anordnung und die Bewegung der Moleküle in der Oberflächenschicht des Bromsilbers stark verletzt und das Kristallwachstum völlig verhindert.

Von der Möglichkeit einer Aufnahme von Farbstoffen in das Gitter des Bromsilbers spricht auch neuerdings Lüppe-Cramer in Anlehnung an eine Arbeit von Sekera und er vermutet, daß die Wirkung der Desensibilisatoren, vor allem die des Phenosafranins mit einer solchen Aufnahme durch AgBr zusammenhängt⁶⁾. Obgleich die Tatsache, daß Phenosafranin der Reifung des Bromsilbers mit Ammoniak im Wege steht, dafür spricht, daß Phenosafranin mit AgBr nicht isomorph ist, sollte doch folgender einfache Versuch, der sich an Versuche von Tammann zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit zweier isomorpher Körper anschließt⁷⁾, nicht unterlassen werden, da er mit Bestimmtheit zeigen würde, ob Mischkristallbildung zwischen Phenosafranin und Bromsilber möglich ist oder nicht. Es wären zwei Preßkörper herzustellen, einer aus kristallinem Bromsilber, der andere aus Phenosafranin, beide in einer Spindelpresse gegeneinander zu pressen und zu sehen, ob Phenosafraninmoleküle nach einiger Zeit (ev. Tage) in das AgBr hereindiffundieren. Wäre das der Fall, so würde die Deutung der Phenosafraninwirkung ev. ziemlich vereinfacht.

Die Arbeit von G. Tammann erlaubt noch weitere bedeutungsvolle Ausblicke auf

photographisches Gebiet. Seite 21 a. a. O. wird über das Verhalten isomerer Mischkristalle von AgCl-NaCl berichtet, von denen die einen aus heißgesättigten Lösungen von NaCl und AgCl sich abgeschieden hatten, die anderen durch langsame Kristallisation einer NaCl-AgCl Schmelze hergestellt waren, welche NaCl und AgCl in demselben Verhältnis enthielt, wie die aus der Lösung entstandenen Kristalle. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich sowohl chemisch als photochemisch viel reaktionsfähiger als die aus der Schmelze hergestellten, deren Bruchstücke nicht einmal nach monatelanger Lichteinwirkung grau wurden, während bei den aus der Lösung entstandenen Kristallen schon nach Stunden grau-blaue Verfärbung eintrat.

G. Tammann führt diese Erscheinungen auf eine regellose Verteilung der Atome im Gitter der aus der Lösung abgeschiedenen Kristalle zurück und auf eine normale im Gitter der aus der Schmelze entstandenen. Da wir bei gereiften Emulsionen immer Kriställchen vor uns haben (es dürften Mischkristalle AgBr-KBr sein, da die Emulsionen bei Ueberschuß von Alkalibromid hergestellt werden), welche aus Lösungen hervorgegangen sind (Reifung), so ist anzunehmen, daß dieselben die Atome ebenfalls regellos im Gitter angeordnet haben und eben dadurch ihre hohe Empfindlichkeit erlangen, mehr als durch Reifungsreduktionskeime und Größe des Kornes. Eine ähnliche Ansicht — daß die hohe Empfindlichkeit nicht durch Reduktionsspuren, sondern durch die Molekularstruktur des AgBr bedingt wird — wurde früher auch von Lüppe-Cramer und Eder vertreten⁸⁾.

Es wäre jedenfalls lohnend, wenn vergleichende Untersuchungen bezüglich Reduzierbarkeit einerseits mit Bromsilberkristallen aus Lösungen und solchen vergleichbarer Größe und Zusammensetzung aus getemperten Schmelzen andererseits angestellt würden.

In beiden Fällen wäre natürlich zum Schutz gegen Keiminfektionen möglichst staubfrei zu arbeiten.

Sehr verdienstvoll wären auch Arbeiten (Adsorptions-Analysen), welche den sicheren Beweis für die Mischkristallnatur (AgBr-KBr) des Kornes

⁵⁾ Lüppe-Cramer, Photogr. Industrie 1920/21; „Aus der photograph. Kolloidchemie“ 19.

⁶⁾ Lüppe-Cramer, Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte.

⁷⁾ G. Tammann, Ueber den atomistischen Aufbau nichtmetallischer Mischkristalle, 13. Aus den Mitteilungen der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

⁸⁾ J. M. Eder, Handbuch der Photographie (5. Aufl., 3. Teil), 53, 85 unten, 820.

unserer gereiften Bromsilberemulsionen erbrächten, wenn auch schon so kaum daran zu zu zweifeln ist, daß das während der Reifung vom AgBr adsorbierte isomorphe KBr in das Raumgitter ohne Störung der Kristallstruktur aufgenommen wird, so daß das Bromsilberkorn

ungehindert weiter wachsen (reifen) kann⁹⁾, indem es sowohl molekulares AgBr als auch KBr an sich reißt.

⁹⁾ S. darüber F. Sekera, Koll.-Zeitschr. 27, 145 (1920).

Der Kautschuk im Jahre 1920.

Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1920.

Von Ewald Fonrobert (Wiesbaden).

Wenn man die Hoffnung hegte, daß nach Ueberwindung der durch den Krieg geschaffenen, besonderen Lage auch die Chemie des Kautschuks wieder zu ihrem Recht kommen würde, so wurde man darin leider getäuscht. Auch die Literatur des Jahres 1920 nebst den nachträglich bekannt gewordenen Arbeiten früherer Jahre, mit den weit über 200 von mir berücksichtigten Veröffentlichungen, zeigt eine merkwürdige Knappheit an rein wissenschaftlichen, die Chemie des Kautschuks betreffenden Arbeiten, ja sie tritt sogar noch hinter das Jahr 1919 zurück, vielleicht deshalb, weil in dem letzten Berichtsabschnitt viele Arbeiten erst zur Veröffentlichung oder Kenntnis gelangten, die eigentlich schon älteren Datums waren. Der wissenschaftliche Chemiker und leider auch der Kolloidchemiker wird daher in dem folgenden Bericht vielleicht nicht das finden, was er hofft. Immerhin sind auch die vorliegenden Arbeiten des Berichtsabschnittes 1920 über die Gewinnung, Technik und Analyse des Kautschuks mit ihrer mehr auf die Praxis gerichteten Tendenz in manchen Fällen doch sehr instruktiv und nicht ganz ohne wertvolle Fingerzeige für die weitere Bearbeitung des Kautschukproblems. Trotz des niedrigen Preisstandes des Kautschuks sind die Arbeiten über Ersatzmittel zahlreich wie bisher. Aber auch auf diesem Gebiete macht sich immer noch der Krieg bemerkbar, der mit seiner Rohstoffknappheit die eigenartigsten Vorschläge für Ersatzmittel zeitigte.

A. Kautschukpflanzen und ihre Kultur.

Von neuen oder bisher weniger bekannten Kautschukarten wurden der koagulierte Milchsafte des südamerikanischen Kuhbaumes der Kordilleren, *Galactodendron utile*, H. B. u. K. (*Brosimum Galactodendron*, Don.¹⁾), aus der Familie der Moraceen und naher Verwandter von *Ficus* und *Castilloa*, der Milchsafte und Kautschuk von *Hevea confusa*²⁾ in Singapore, der „Glu“-Kautschuk³⁾ von der Elfenbeinküste, von *Funtumia* und anderen Lianen herkommend, und von *Emmet-S. Long*⁴⁾ der Kautschuk von *Opuntia vulgaris* näher beschrieben. Alle vier Sorten enthalten viel Harz neben verhältnismäßig wenig Kautschuksubstanz und kommen mehr als Ersatz für Pontianak-, Chicle- oder Guayulekautschuk in Betracht.

E. de Wildeman⁵⁾ berichtet über seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Anzucht und der Kultur von Heveen. Die Anzucht aus Samen, deren Auswahl infolge ihrer immerhin beträchtlichen Unterschiede in Färbung, Größe und Zeichnung nicht so große Schwierigkeiten macht, wie man wohl annehmen könnte, bietet günstige Aussichten, die Ausbeute der Plantagen zu erhöhen, auch die Vermehrung der Heveen auf vegetative Art mittels Pfropfen verdient unbedingt Beachtung, dagegen haben sich Stecklinge nicht bewährt und eine Düngung der Kulturen macht sich nicht bezahlt. A. Jakob⁶⁾ stellte allerdings bei Düngungsversuchen fest, daß die Bäume ein besonderes Bedürfnis für Stickstoff und Kalium, weniger für Phosphor zeigten, und daß man durch Stickstoffdüngung bei älteren Bäumen auf Milchsaftvermehrung hinarbeiten kann. Junge Bäume wachsen bei stickstoffreicher Düngung sehr hoch, bleiben aber unnatürlich schwach. Nach Fickendey⁷⁾ hält man den Boden der Hevea-Kulturen am besten schwarz und setzt keine Kaffeebäume, höchstens einige Lebensmittelpflanzen dazwischen. Auch nach ihm hat sich die vegetative Vermehrung besonders ertragreicher Bäume durchaus bewährt.

Allgemeine Arbeiten über die Kautschukpflanzenkultur finden sich über die Kultur von Kautschuk in Java⁸⁾, von Alfred Dominikus⁹⁾ über Paragummikultur, von E. de Wildeman¹⁰⁾ über die Kultur und Ausnutzung von „Castilla“, wie er die bisher Castillod genannte Pflanze besser genannt haben möchte, und über die Kultur von Guttapercha und Balata von W. A. Boyd¹¹⁾ und anderen.¹²⁾

⁵⁾ E. de Wildeman, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10429 (1920); C. 1920, III, 388; 17, 10175 (1920); C. 1920, I, 483; 17, 10505 (1920); C. 1920, IV, 717.

⁶⁾ A. Jakob, *Gummi-Ztg.* 34, 558 (1920); *Chem.-Ztg. Rep.* 44, 296 (1920). *Ernährung der Pflanze* 16, 1. 9. (1920); C. 1920, IV, 16.

⁷⁾ Fickendey, *Gummi-Ztg.* 35, 147 (1920); C. 1921, II, 132.

⁸⁾ *India Rubber Journ.* 60, 1213 (1920); C. 1921, II, 363.

⁹⁾ Alfred Dominikus, *Gummi-Ztg.* 34, 1046, 1071 (1920); C. 1920, IV, 476.

¹⁰⁾ E. de Wildeman, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10431 (1920); C. 1920, IV, 344.

¹¹⁾ W. A. Boyd, *India Rubber Journ.* 60, 329 (1920); C. 1920, IV, 411.

¹²⁾ *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10466 (1920); C. 1920, IV, 476.

¹⁾ Bull. Imperial. Inst. Lond. 17, 294 (1919); C. 1920, IV, 17.

²⁾ *Gummi-Ztg.* 34, 309 (1920); *Chem.-Ztg. Rep.* 44, 296 (1920).

³⁾ *Gummi-Ztg.* 35, 170 (1920); C. 1921, II, 132.

⁴⁾ Emmet-S. Long, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10594 (1920); C. 1921, II, 180.

Ueber das wichtige Gebiet der Krankheiten der Heveen in Kautschukplantagen und ihre Bekämpfung berichtet E. de Wildeman¹³⁾; eine neue Kautschukkrankheit, „Mouldy Rot“ genannt, die durch den Pilz *Sphaeroma* sp. hervorgerufen wird, beschreiben A. R. Sanderson und H. Sutcliffe¹⁴⁾. C. van Zijp¹⁵⁾ empfiehlt zum Färben der Steinzellen und als Reagens auf die Brown-Bast-Krankheit als Ersatz für Phloroglucinsalzsäure die Verwendung einer Lösung von 1 g Benzidinchlorid in 95 ccm Wasser und 5 ccm 25prozentiger Salzsäure, durch die die betreffenden Zellen schön orange gefärbt werden.

B. Der Milchsaff. Koagulation des Milchsafftes.

O. de Vries¹⁶⁾ führte weitere Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht des Milchsafftes und des Serums und dem Gehalt des Milchsafftes an Kautschuk durch, ohne jedoch zu einer Aenderung seiner bisherigen Ansichten zu gelangen.

Die Bakterienflora des Milchsafftes von Hevea wurde von Denier und Vernet¹⁷⁾ eingehend untersucht. In einem Milchsaff, der unter sehr weitgehender Sterilisation gewonnen worden war, stellten sie nach dem Stehenlassen und Koagulieren 27 aerobe Bakterienarten und 1 anaerobe fest. Nur eine, ganz regelmäßig vorhandene Art ist fähig, den Zucker des Milchsafftes von Hevea brasiliensis in Säure umzuwandeln. Diese Säure ist nach G. Vernet¹⁸⁾ die einzige notwendige und genügende Ursache dafür, das Phänomen der natürlichen Koagulation zu erklären, die nicht der direkten Wirkung von Mikroorganismen zuzuschreiben ist. Auch gekochter Milchsaff läßt sich mit Säuren ohne weiteres koagulieren; dagegen kann Kaliumcyanid infolge seiner alkalischen Reaktion die Koagulation aufhalten. Koagulation und Säurefermentation sind zwei ganz parallel verlaufende Vorgänge.

Die von Icken aufgestellte Hypothese der Koagulation und die von ihm ausgearbeitete Methode der Koagulation beschreibt Jean Wawelet¹⁹⁾. Danach befindet sich im Milchsaff ein Terpenprotein, in dem der Hauptkomponente das 1, 2-Dimethylcyclooctadien-1,8 ist, das mit Aminosäuren, wie Leucin oder Isoleucin, zu Proteinen verbunden ist. Durch Verkettung der Terpen-Proteinmoleküle entstehen dann Körper folgender Art:

$$\text{NH}_2\text{CHR}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{RCH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CHR}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{RCH}\cdot\text{CO}\text{ usw. } \dots\text{NH}\cdot\text{CHR}\cdot\text{COOH. (R=acyclisches Radikal.)}$$

¹³⁾ E. de Wildeman, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10188 (1920); C. 1920, II, 602.

¹⁴⁾ A. R. Sanderson und H. Sutcliffe, *Annals of Applied Botany*, India Rubber Journ. 60, 1165 (1920); C. 1921, II, 363.

¹⁵⁾ C. van Zijp, *Archief voor de Rubbercultuur*; India Rubber Journ. 59, 1047 (1920); C. 1920, IV, 140.

¹⁶⁾ O. de Vries, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10367 (1920); C. 1920, IV, 182.

¹⁷⁾ Denier und Vernet, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10491 (1920); C. 1920, IV, 717.

¹⁸⁾ G. Vernet, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10193 (1920); C. 1920, II, 602.

¹⁹⁾ Jean Wawelet, *Caoutchouc et Guttapercha* 17, 10141 (1920); C. 1920, II, 494.

Ein solches Terpenpolypeptid teilt sich bei der natürlichen Koagulation in drei Teile, in ein Terpendipeptid und ein Polymeres des Dimethylbutadien-2, 3 oder unlöslichen Kondakow'schen Kautschuks, in Isoprenkautschuk oder 1, 2-Dimethylcyclooctadien-1,8 nach Icken oder 1, 5-Dimethylcyclooctadien-1, 5 nach Harries und drittens in Leucin oder Isoleucin. Aus letzteren Körpern entstehen durch Gärung Isobutylcarbinol oder aktiver Amylalkohol, die verdunsten. Die Kautschukmoleküle polymerisieren sich im Innern der Milchsafftkügelchen im Verlaufe eines anaeroben Vorganges in Gegenwart verschiedener Alkohole. Die natürliche Koagulation wird durch säurebildende Mikroorganismen hervorgerufen. Depolymerisierter Kautschuk wird durch Schwefeldioxyd wieder polymerisiert. Auf Grund dieser theoretischen und praktischen Ueberlegungen verfährt Icken bei der Koagulation folgendermaßen: Der frische, nicht verdünnte Milchsaff wird in einem gut schließenden Holzgefäß mit einer Mischung verschiedener Alkohole, wie Aethyl- und Amylalkohol, und Wasser versetzt und unter Abschluß von Luft stehen gelassen. Nach 12 Stunden ist die Koagulation bereits zu Ende. Das Koagulat wird sodann $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer Mischung aus Isopren, Dipenten und Butadien in Fuselöllösung behandelt und schließlich 20 Minuten einem Reduktionsbade mit Schwefeldioxyd ausgesetzt. Man erhält einen ausgezeichneten Kautschuk in einer sehr guten Ausbeute.

Entgegen den bisherigen Beobachtungen fand Bobilioff²⁰⁾ die Reaktion des Milchsafftes von Hevea brasiliensis sofort nach dem Anzapfen sauer. Nur wenige Bäume lieferten Milchsaff von neutraler Reaktion. Da Säuren die Koagulation sehr bald hervorrufen, ist diese Mitteilung sehr überraschend und unbedingt durch weitere und nähere Angaben aufzuklären.

O. de Vries²¹⁾ untersuchte eine ganze Reihe von Vulkanisationsmitteln systematisch unter besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften der Endprodukte. Interessant ist bei den Resultaten, daß ein schädlicher Einfluß von Schwefelsäure auf die Vulkanisate nicht nachgewiesen werden konnte, daß dagegen Salzsäure als Koagulationsmittel die Eigenschaften des Kautschuks noch nach Jahren deutlich nachweisbar verschlechterte. Saure Pflanzensäure sind zwar im allgemeinen infolge ihres Gehaltes an Essig- und Ameisensäure gute Koagulationsmittel, sie wirken aber zu ungleichmäßig und sind daher in großem Maßstabe selten angenehm zu verarbeiten.

Francis Alban Byrne²²⁾ benutzt Holzteer oder Holzessig, den er zum Verdampfen bringt, zum Koagulieren und gleichzeitigen Räuchern des Kautschuks, und Victor Henri²³⁾ beschreibt die Erfahrungen über die physikalischen Eigenschaften, die er bei einem durch Koagulation von Milchsaff mit Schwefelsäure in Gegenwart von Phenol erhaltenen Kautschuk beobachtet hat.

²⁰⁾ Bobilioff, *Gummi-Ztg.* 34, 370 (1920); *Chem.-Ztg. Rep.* 45, 8. (1921).

²¹⁾ O. de Vries, *India Rubber Journ.* 60, 82 (1920); C. 1920, III, 44.

²²⁾ Francis Alban Byrne, D. R. P. 320 170 vom 29. 11. 1912; C. 1920, IV, 89; D. R. P. 320 335 vom 29. 11. 1912; C. 1920, IV, 138.

²³⁾ Victor Henri, *Caoutchouc et Guttapercha*, 17, 10196 (1920); C. 1920, II, 602.

C. Rohkautschuk.

Aufarbeitung des Rohkautschuks und die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks.

Das Bestreben, in den Plantagen zu gleichmäßigen und möglichst guten Produkten zu gelangen, gab zu verschiedenen Arbeiten Veranlassung. Das Government of Ceylon²⁴⁾ beschäftigte sich vor allen Dingen mit den Bedingungen zur Erlangung guter Scrap-Plantagenkautschuke. Dabei wurde festgestellt, daß das Räuchern des Kautschuks die Vulkanisationszeit etwas verlängerte, ohne die mechanischen Eigenschaften wesentlich zu beeinflussen. Auch die verschiedenen Trocknungsmethoden hatten wenig Einfluß. Kautschuk, der lange feucht gehalten wird, vulkanisiert schnell. Wenn Scrap-Kautschuke im allgemeinen schlechtere Eigenschaften zeigen, so liegt das in der Hauptsache an mineralischen Verunreinigungen, die beim Waschen nicht genügend beseitigt werden können. Besonders ist es Sand, der sehr nachteilig wirkt.

Die in frisch koaguliertem Kautschuk meist in Form von Blasen enthaltene Luft, Gase und Wassertropfen entfernt S. C. Davidson²⁵⁾ mittels Durchbohrung des Kautschuks mit zahlreichen Stiften, die auf einer Platte befestigt sind. Die Dunlop Rubber Co., J. V. Worthington und A. W. T. Hyde²⁶⁾ trocknen den Rohkautschuk in einer inerten, nicht oxydierenden Atmosphäre unter Erhitzung und späterer Verwendung von Vakuum.

G. Vernet²⁷⁾ stellte eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zusammen, die beim Räuchern von Kautschuk zu ergreifen sind, damit nicht Feuersbrünste oder andere Unglücksfälle eintreten, und L.²⁸⁾ berichtete über ein Verfahren zum Bleichen von Gutta-percha mittels einer chlorhaltigen Natriumchloridlösung.

H. J. Hellendoorn²⁹⁾ ging der Ursache des sogenannten „Rostens“ auf den Grund, wie man das Ueberziehen von Kautschuk in Streifenform (Sheets) mit einer gefärbten Schicht nennt. Auch O. de Vries³⁰⁾ berichtet über diese Arbeiten. Die Erscheinung ist nicht durch einen Ueberzug von Serumschubstanz hervorgerufen, sondern durch Zersetzung der Serumschubstanz durch einen aeroben Mikroorganismus. Das einfachste Mittel ist ein möglichst schnelles Trocknen der Streifenoberfläche, so daß ein Festsetzen der Mikroorganismen nicht möglich ist. Auch Behandlung der Oberflächen mit desinfizierenden Lösungen oder kochendem Wasser oder Einlegen in Wasser von 60° wirken dagegen. Das Rosten ist nicht zu verwechseln mit dem sogenannten „Schmierigwerden“,

das durch zurückgebliebene hygroskopische Serumsubstanzen verursacht wird und durch Waschen mit Wasser leicht beseitigt werden kann.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf den Kautschuk und das sogenannte „Sonnenbrechen“ berichtet B. D. Porrit³¹⁾ in einer umfangreichen Arbeit, die auch eine Literaturzusammenstellung der bisher geleisteten Untersuchungen auf diesem Gebiete enthält. In Vulkanisaten kann man den Kautschuk durch Protektivstoffe, wie Anilinelb Sudan III u. a., weitgehend vor einer solchen Zersetzung schützen. Porrit unterscheidet zwischen einer Aenderung des Aggregationszustandes durch den Sauerstoff und einer Umwandlung des so veränderten Kautschuks in harzartige Substanzen. Der Sauerstoff ist nächst dem Schwefel der wichtigste Katalysator des Kautschuks. Seine Wirkungen müssen von der Photosynthese des Kautschuks im Milchsaft an bis zu der endgültigen Verarbeitung des Materials eingehend in Betracht gezogen und noch weiter näher erforscht werden.

D. Konstitution des Kautschuks.
Chemische Eigenschaften.

Ueber die Konstitution des Kautschuks liegen nur zwei allgemeine und referierende Arbeiten vor.³²⁾

F. Kirchhof³³⁾ berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten, daß fester Rohkautschuk dabei ziemlich verkohlt, während bei Gegenwart von organischen Lösungsmitteln die Wirkung der Schwefelsäure geringer ist. Der Bayer'sche synthetische H-Kautschuk ist nach der Entfernung der Schwefelsäure hart und brüchig, wird aber beim Kochen mit Wasser wieder weich.

André Dubosc³⁴⁾ u. a.³⁵⁾ untersuchten die Harze des Djelutongkautschuks und fanden darin unter anderem rote Cholesterinsäure, Farbstoffe aus der Reihe der Phlobaphene und Methylisohexylketon.

Es liegt ferner eine Arbeit über das Alban der Gutta³⁶⁾ vor.

Durch Chlorierung des Kautschuks bis zu einem Heptachlorid erhält man nach Stanley John Peachey³⁷⁾ eine leder- oder zelluloidähnliche Masse, die Säuren, Aetzalkalien und Ozon widersteht und in Benzin unlöslich ist. Sie kommt nach der Mitteilung von A. Lambie³⁸⁾ unter dem Namen Duroren in den Handel und ist zu den verschiedensten Anwendungen zu brauchen, auch in Lösung als hochwertiger Lack zu benutzen.

³¹⁾ B. D. Porrit, India Rubber Journ. 60, 1159 (1920); C. 1921, II, 363.

³²⁾ Caoutchouc et Guttapercha 17, 10472 (1920); C. 1920, III, 547; Caoutchouc et Guttapercha 17, 10464 (1920); C. 1920, III, 547.

³³⁾ F. Kirchhof, Kolloid-Zeitschr. 27, 311 (1920); C. 1921, II, 565.

³⁴⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10283 (1920); C. 1920, III, 13.

³⁵⁾ Caoutchouc et Guttapercha 17, 10315 (1920); C. 1920, III, 13.

³⁶⁾ Caoutchouc et Guttapercha 17, 10464 (1920); C. 1920, III, 555.

³⁷⁾ Stanley John Peachey, D.R.P. 329 293 vom 6. 2. 1916; C. 1921, II, 365.

³⁸⁾ A. Lambie, The Oil and Colour Trades Journal 57, 1250 (1920).

²⁴⁾ India Rubber Journ. 60, 673 (1920); C. 1920, IV, 718. Bull. Imperial Inst. Lond. 18. 1. (1920); C. 1921, II, 131.

²⁵⁾ S. C. Davidson, Engl. Pat. 151 344 vom 20. 6. 1919; C. 1921, II, 181.

²⁶⁾ Dunlop Rubber Co., J. V. Worthington und A. W. T. Hyde, Engl. Pat. 150 043 vom 22. 5. 1919; C. 1921, II, 133.

²⁷⁾ G. Vernet, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10290 (1920); C. 1920, IV, 17.

²⁸⁾ L., Caoutchouc et Guttapercha 17, 10290 (1920); C. 1920, IV, 17.

²⁹⁾ H. J. Hellendoorn, India Rubber Journ. 59, 77 (1920); C. 1920, II, 406.

³⁰⁾ O. de Vries, Gummi-Ztg. 34, 868 (1920); Chem. Ztg., Rep. 45, 8. (1921).

E. Künstlicher Kautschuk.

Grundlegende Arbeiten auf dem Gebiete des synthetischen Kautschuks hat das Jahr 1920 nicht gebracht. Die Darlegung der Geschichte des synthetischen Kautschuks durch C. Harries in seinem Buche "Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten" wurde von Fritz Hofmann³⁹⁾ nach der Seite hin berichtet, daß ihm die Priorität der Wärmepolymerisation des Isoprens zukomme. C. Harries⁴⁰⁾ konnte sich den Entgegnungen Hofmanns aber nicht anschließen.

Allgemeine Arbeiten über die wirtschaftliche und technische Bedeutung des synthetischen Kautschuks zurzeit und in der Zukunft lieferten E. K. Rideal⁴¹⁾ G. Menghi⁴²⁾, Giuseppe Bruni⁴³⁾ und A. Mailhe⁴⁴⁾. Alle Forscher kommen immer wieder zu dem Schluß, daß der künstlich gewonnene Kautschuk bisher noch nicht mit dem natürlichen weder im Preise noch in den Eigenschaften konkurrieren kann. Bruni bespricht speziell die Gewinnung von Kautschuk aus dem russischen Erdöl nach den von Aschan vorgeschlagenen Methoden, kommt aber entgegen den Urteilen dieses letzteren Forschers auch wieder zu dem Ergebnis, daß der so gewonnene Kautschuk vorerhand keine praktische Bedeutung erlangen könne.

Eine weitere allgemeine Arbeit liegt über die Verwendung des synthetischen Kautschuks für Kraftwagenbereifung⁴⁵⁾ im Kriege vor. Eine Arbeit von Hans Pohle⁴⁶⁾ beschäftigt sich sehr eingehend mit zwei technisch gewonnenen Dimethylkautschuken, von denen der eine der W.-, der andere der H.-Klasse angehört. Die Kautschuke wurden immer wieder mit natürlichem Kautschuk in ihren Eigenschaften verglichen. Aus der sehr umfangreichen und interessanten Arbeit sind folgende Resultate vielleicht als besonders bemerkenswert herauszugreifen. Die Koagulationsstruktur beeinflußt nicht dauernd die Kautschukeigenschaften. Im Gegensatz zu den Harzen sind die Eiweißkörper an der Ausbildung der Löslichkeitsverhältnisse nicht beteiligt. Pohle unterscheidet drei ideale Zustandsformen, α -, β - und γ -Modifikation, entsprechend den Formeln nicht-löslich-quellend, löslich-quellend und löslich-nicht-quellend. Diese drei Zustandsformen waren an allen untersuchten Kautschuken zu erkennen; die einzelnen Kautschuke zeigten aber individuelle Unterschiede. Eine Gruppe von Abweichungen der synthetischen Kautschuke erklärt sich z. B. durch die fast unvermeidliche Anwesenheit der γ -Form. Ein idealer Kautschuk, wie ein guter Rohgummi dagegen ist ein System, das sich ausschließlich aus der α - und β -Form zusammensetzt.

³⁹⁾ Fritz Hofmann, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 77 (1920); C. 1920, IV, 88.

⁴⁰⁾ C. Harries, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 226 (1920); C. 1920, IV, 647.

⁴¹⁾ E. K. Rideal, Chem. Engineer 27, 249 (1919); C. 1920, IV, 89.

⁴²⁾ G. Menghi, Giorn. di Chim. ind. I, 256 (1919); C. 1920, IV, 89.

⁴³⁾ Giuseppe Bruni, Giorn. Chim. Industr. 1919; C. 1920, II, 407; Giorn. di Chim. ind. 1, 215 (1919); C. 1920, IV, 89.

⁴⁴⁾ A. Mailhe, Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10181 (1920); C. 1920, II, 604.

⁴⁵⁾ Autotechnik 9, Nr. 16, 5 6 (1920); C. 1920, IV, 477.

⁴⁶⁾ Hans Pohle, Kolloidchem. Beih. 13, 1 (1920); C. 1920, IV, 683.

Unter Uebergang der elastischen und sonstigen Unterschiede der Modifikationen konnte Pohle zeigen, daß sich die Aufnahmefähigkeit für Quellungsmittel zahlenmäßig durch die Messung der im Benzoldampf vor konstanter Spannung aufgenommenen Benzolmengen festlegen läßt. Dabei ist die γ -Form gegenüber den beiden anderen Modifikationen auffallend hygroskopisch. Diese Hygrometerzahlen dienen zu interessanten Rückschlüssen auf den Mastizierungsprozeß, der demnach keine echte Depolymerisation ist, auf den Mechanismus der Zustandsänderungen bei Kautschuken, soweit Umwandlung durch Wärme allein in Frage kommt, und auf den Gehalt der betreffenden Kautschuke an Harz. Auch Altersbestimmungen lassen sich vielleicht auf der Basis der hygrometrischen Zahlen machen, dagegen fehlt bisher die Theorie, um eine Unterscheidung der einzelnen Kautschukarten gegeneinander zu versuchen.

Die technische Herstellung von kautschukartigen Produkten aus Butadien und seinen Homologen versucht die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁷⁾ dadurch erheblich zu beschleunigen, daß sie die Polymerisation in Gegenwart von nach bekannten Verfahren in Gegenwart von Alkalimetallen hergestellten Produkten, die aber von den Alkalimetallen befreit sind, vornimmt. H. Otto Traun's Forschungslaboratorium G. m. b. H.⁴⁸⁾ polymerisieren Butadien oder dessen Homologe oder Analoge unter bedeutender Erhöhung der Ausbeute an kautschukartigen Substanzen, indem sie die Stoffe allein oder mit indifferenten organischen Lösungsmitteln oder auch emulgiert mit Wasser am besten bei einer Temperatur von nicht über 30° und bei An- oder Abwesenheit bekannter polymerisationsbeschleunigender Mittel einem Druck von 50–600 Atmosphären unterwerfen. Durch diesen Druck ist die Polymerisation unter Umständen schon nach 5–6 Tagen beendet.

Um die Oxydation synthetischer kautschukartiger Produkte zu verhindern, schlägt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁹⁾ vor, den Körpern einen Zusatz von Phenolen oder Naphtholen zu geben. Dabei genügt schon ein solcher von z. B. 1 Proz. α - oder β -Naphthol, Resorcin oder Hydrochinon. Von der Mitteldeutschen Gummiwarenfabrik Louis Peter, A.-G.⁵⁰⁾ wurde festgestellt, daß synthetischer Kautschuk ein großes Aufnahmevermögen für Teeröl hat und trotz erheblicher Zumischung von diesem Produkt noch sehr gute und vor allen Dingen elastische Vulkanisate liefert. Dabei werden keine klebrigen Massen erhalten, wie man wohl erwarten könnte.

F. Die Vulkanisation des Kautschuks.

Nach einer neueren Veröffentlichung⁵¹⁾ soll Charles Goodyear aus Versehen eine Schwefel-Kautschukmischung auf den Ofen gefallen sein, wo er sie später in eigenartiger veränderter Weise, wenn auch teilweise verkohlt, wiederfand. Die Untersuchung der Veränderung

⁴⁷⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 329676 vom 4. 5. 1918; C. 1920, II, 413.

⁴⁸⁾ H. Otto Traun's Forschungslaboratorium G. m. b. H., D. R. P. 329593 vom 1. 11. 1918; C. 1921, II, 419.

⁴⁹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 330741 vom 27. 2. 1918; C. 1921, II, 506.

⁵⁰⁾ Mitteldeutsche Gummiwarenfabrik Louis Peter, A.-G., D. R. P. 315321 vom 23. 1. 1918; Chem.-Ztg. Rep. 44, 112 (1920).

⁵¹⁾ Gummi-Ztg. 34, 1024 (1920); C. 1920, IV, 11.

fürhte zur Vulkanisation. Da Goodyear aber stets mit Zugabe von Terpentinöl arbeitete, wird diese Lesart in Zweifel gezogen, und es gibt eine zweite, nach der ein zufällig auch mit Schwefel versetztes Kautschukgemisch beim Trocknen am Ofen durch Zufall schließlich zu hoch erhitzt wurde. Nach John Hancock Nunn⁵²⁾ ist aber Charles Goodyear überhaupt nicht als der Entdecker der Vulkanisation anzusehen, sondern Thomas Hancock. Die Bedeutung des letzteren wird auch von A. van Rossem⁵³⁾ gewürdigt, dagegen tritt J. C. Moulton⁵⁴⁾ der Ansicht von John Hancock Nunn entgegen und zeigt, daß Charles Goodyear 1839 den Prozeß der Vulkanisation in Amerika entdeckte, und daß Thomas Hancock erst später den gleichen Prozeß, wenn auch vielleicht gänzlich unabhängig, seinerseits wieder entdeckte. Wesentlich dabei ist aber, daß er die Muster von Goodyear vorher gesehen hatte.

Gaspari und Porritt⁵⁵⁾ unterziehen die vorhandenen Theorien über die Vulkanisation des Kautschuks einer kritischen Besprechung und kommen dabei zu der Ansicht, daß einmal die Addition von Schwefel an Kautschuk eine begrenzte ist, indem ein Maximum bei etwa 32 Proz. Schwefel entsprechend einer Formel $C_{10}H_{16}O_2$ erreicht wird, und daß ferner der Vulkanisationsprozeß nicht umkehrbar, daher mehr chemischer Natur ist. F. Kirchhof⁵⁶⁾ bemerkt zu den Veröffentlichungen von Harries und Fonrobert⁵⁷⁾, daß bereits im Jahre 1914 in einem Aufsatz der Kolloidzeitschrift zum Ausdruck gebracht wurde, daß der eigentlichen chemischen Schwefelbindung, der sogenannten Nachvulkanisation, ein rein physikalischer Vorgang vorausgeht, welcher nur durch die Gegenwart des Schwefels katalytisch beschleunigt wird.

H. P. Stevens⁵⁸⁾ wiederholte die Versuche von Harries und Fonrobert⁵⁹⁾, die mittels Aceton den Schwefel der Vulkanisate weitgehend herauslösten, kam aber zu ganz anderen Resultaten, die ihn zu der Annahme führen mußten, daß bei den Versuchen der erstgenannten Forscher der Kautschuk entweder in zu dicken Schichten oder zu kurz vulkanisiert wurde, so daß das Vulkanisat ungleich oder unvollständig vulkanisiert war, oder daß überhaupt ein schlechtes Kautschukmaterial Verwendung fand. Ein praktisch normal vulkanisierter Kautschuk enthält stets eine bestimmte Menge des Schwefels so fest gebunden, daß ein Herauslösen mittels Aceton, auch bei wochenlanger Extraktion nicht möglich ist.

⁵²⁾ John Hancock Nunn, India Rubber Journ. **59**, 936 (1920); C. 1920, IV, 138.

⁵³⁾ A. van Rossem, Chem. Weekblad **17**, 267, 334 (1920); C. 1920, IV, 344.

⁵⁴⁾ J. C. Moulton, India Rubber Journ. **60**, 961 (1920); C. 1921, II, 180.

⁵⁵⁾ Gaspari und Porritt, Caoutchouc et Gutta-percha **17**, 10277 (1920); C. 1920, IV, 17.

⁵⁶⁾ F. Kirchhof, Koll.-Zeitschr. **26**, 168 (1919); C. 1920, IV, 139.

⁵⁷⁾ Harries und Fonrobert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1390 (1916); C. 1916, II, 477.

⁵⁸⁾ H. P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 192 (1919); Caoutchouc et Gutta-percha **17**, 10291 (1920); C. 1920, IV, 18.

⁵⁹⁾ Harries und Fonrobert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1390 (1916); C. 1916, II, 477.

Von S. J. Peachey⁶⁰⁾ wurde ein neues Verfahren der Vulkanisation ausgearbeitet, das darauf beruht, daß man den Kautschuk nacheinander bei gewöhnlicher Temperatur erst den Dämpfen von Schwefeldioxyd, dann denen von Schwefelwasserstoff aussetzt. Dabei sättigt sich der Kautschuk zuerst mit dem Schwefeldioxyd. Tritt dann später der Schwefelwasserstoff hinzu, so bildet sich freier Schwefel neben Wasser. Der so in statu nascendi wirkende Schwefel ruft schon bei niedriger Temperatur die Erscheinung der Vulkanisation hervor, während eine unangenehme Wirkung des entstehenden Wassers nicht beobachtet werden konnte. Es handelt sich also um eine ganz normale Schwefelvulkanisation. Der große Vorteil der Methode liegt in der Vermeidung von Druck und Hitze. Dabei geht das Verfahren schnell und ist nicht teuer. Man kann sogar in Lösung befindlichen Kautschuk vulkanisieren. Nach der neuen Methode lassen sich sonst nicht brauchbare Füllstoffe, wie Holz u. dgl., ferner sonst bei der hohen Temperatur des Vulkanisationsvorganges sich zersetzende Anilinfarben verwenden. Der Aggregationszustand bleibt weitgehend erhalten, so daß man Produkte hoher Zugfestigkeit erhält.

In einer allgemeinen Arbeit⁶¹⁾ über die übliche Heißvulkanisation wird besonders auf den hohen Verbrauch an Wärme hingewiesen, der bei dem neuen Peachey-Verfahren fortfallen würde. In einer anderen Arbeit⁶²⁾ wird versucht, eine Formel für die Beziehung zwischen Vulkanisationszeit und Vulkanisationstemperatur aufzustellen.

Neben einer Beschreibung⁶³⁾ der Einrichtung eines Raumes zur Vulkanisation von Kautschukwaren mit den Dämpfen von Schwefelchlorür gibt D. Repony⁶⁴⁾ Vorschläge zur Entfernung der Lösungsmittel von getauchten Kautschukwaren. Handelt es sich um die Entfernung des gewöhnlich benutzten Benzols, so kann man sie mittels Alkohol und Aceton durchführen. Den Alkohol seinerseits kann man wieder durch Extraktion mit Wasser zurückerhalten.

Entsprechend der in den letzten Jahren gestiegenen Wichtigkeit nehmen die Arbeiten über die Beschleunigung der Vulkanisation einen beträchtlichen Umfang unter den Kautschukarbeiten allgemein ein.

A. Dubosc⁶⁵⁾ verteidigt Spence als den eigentlichen Entdecker der Vulkanisationsbeschleuniger, weil er schon im Jahre 1910 synthetischem Kautschuk organische Beschleuniger mit Erfolg zusetzte, während die Anmeldung des bekannten Piperidinpatentes der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erst zwei Jahre später datiert ist. Nach den Angaben von Spence soll sogar die Diamond Rubber Company zu Akron bereits 1909 große Mengen Piperidin als Beschleuniger verwendet haben. Vgl. hierzu die historischen Bemerkungen von Wo. Ost-

⁶⁰⁾ S. J. Peachey, India Rubber Journ. **59**, 1195 (1920); C. 1920, IV, 183; India Rubber Journ. **60**, 839 (1920); C. 1921, II, 132.

⁶¹⁾ India Rubber Journ. **60**, 957 (1920); C. 1921, II, 181.

⁶²⁾ W. I., India Rubber Journ. **59**, 653 (1920); C. 1920, IV, 18.

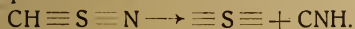
⁶³⁾ India Rubber Journ. **60**, 840 (1920); C. 1921, II, 132.

⁶⁴⁾ D. Repony, India Rubber Journ. **59**, 257 (1920); C. 1920, II, 603.

⁶⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **17**, 10427 (1920); C. 1920, IV, 345.

wald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. u. 6. Aufl. (Dresden 1921), 235.

Die gegenwärtigen Theorien der Vulkanisationsbeschleunigung werden von Albert Hutin⁶⁶⁾ einer kritischen Betrachtung unterzogen, in deren Verfolg er zu folgender eigenen Ansicht über die Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger gelangt: Die Vulkanisationsbeschleuniger sind anorganische oder organische Verbindungen, die in Kautschuk löslich sind, und die durch die Erwärmung bei der Vulkanisation die Bildung basischer Körper veranlassen, welche ihrerseits vollkommen fein in der Masse verteilt sind. Diese Körper bilden dann mit dem Schwefel unbeständige Verbindungen, die schon bei der Temperatur der Vulkanisation Schwefel abspalten. Dieser Schwefel hat aber nunmehr eine besonders niedrigmolekulare Form und wirkt dadurch stark vulkanisationsbeschleunigend. Diese Theorie schließt sich eng an die von André Dubosc⁶⁷⁾ an. Nach ihm bildet sich zunächst aus den organischen Vulkanisationsbeschleunigern und Schwefel Thiocyanssäure oder ähnliche Verbindungen, die ihrerseits bei der Vulkanisationstemperatur schnell wieder zerfallen:



Der so gebildete sechswertige Schwefel ist im Gegensatz zu dem gewöhnlichen zweiwertigen Schwefel nach Dubosc⁶⁷⁾ fähig, unter Umständen drei Moleküle Kautschuk miteinander zu verbinden. Der nebenbei entstehende Cyanwasserstoff wirkt als der eigentliche Katalysator und führt immer neue Mengen des gewöhnlichen Schwefels über die Thiocyanssäure in den reaktionsfähigeren Schwefel über. Da die Thiocyanssäure schließlich als Salz im Kautschuk zurückbleibt, ist sie schwer nachzuweisen.

Wenn auch gegen diese Theorie an und für sich nicht viel einzuwenden ist, so ist doch zu bemerken, daß sich die Angaben über die vulkanisationsbeschleunigende Kraft verschiedener Verbindungen noch häufig widersprechen, und daß auf diesem Gebiete noch viel Kleinarbeit zu leisten ist, ehe man einen tieferen Einblick in den Mechanismus gewinnt. So warnt auch Jean Wavelet⁶⁸⁾ davor, aus besonderen Versuchen mit irgendeinem Vulkanisationsbeschleuniger allgemeine Schlüsse zu ziehen. Es ist überhaupt nicht so einfach, zu erklären, ob der eine Beschleuniger dem anderen überlegen ist, besonders wenn es sich um den Vergleich von anorganischen und organischen Verbindungen handelt. Bei letzteren wird die Untersuchung noch dadurch erschwert, daß sie meistens nicht genügend charakterisiert sind, meist auch nicht in ganz reiner Form verwendet werden oder überhaupt unter einem Phantasienamen benutzt werden. Immerhin sind auch solche Arbeiten, wie die von H. P. Stevens⁶⁹⁾ über die vergleichende Wirkung von Magnesia und Kalk und von organischen Beschleunigern und Magnesia, außerordentlich wertvoll, ebenso wie die Arbeiten von D. F. Twiß und C. W.

H. Howson⁷⁰⁾ über die Beschleunigung der Vulkanisation bei gleichzeitiger Verwendung von anorganischen und organischen Beschleunigern. Die Vulkanisationskurven verlaufen dann nicht immer mehr gleichmäßig; so konnten z. B. bei Verwendung von Zinkoxyd und Hexamethylentetramin in den Kurven deutlich zwei Maxima erkannt werden, die sich durch hintereinanderfolgende Wirkungen der beiden verschiedenen Zusätze erklären lassen.

Mit S. A. Brazier untersuchte D. F. Twiß⁷¹⁾ ganz systematisch eine ganze Reihe von Vulkanisationsbeschleunigern mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen dem Vulkanisationskoeffizienten und den mechanischen und physikalischen Veränderungen. Während die Temperatur bei der Vulkanisation eine ähnliche Rolle spielt, wie bei anderen chemischen Vorgängen, und die Menge des benutzten Schwefels eine wesentliche Rolle spielt, können als Vulkanisationsbeschleuniger alle basisch reagierenden Körper dienen. In ihrer Wirkung sind sie allerdings sehr unterschiedlich. Die physikalischen und chemischen Veränderungen sind häufig nicht proportional dem Vulkanisationskoeffizienten, der häufig unter dem erwarteten Werte liegt. Der Temperaturkoeffizient ist dagegen bei Anwendung von Beschleunigern nicht anders wie ohne diese. Jedenfalls geht aus den Versuchen von D. F. Twiß und S. A. Brazier⁷²⁾ deutlich hervor, daß die verschiedenen Schwefelsorten bei der Vulkanisation keine verschiedene Rolle spielen, sondern daß die gewöhnlich im geschmolzenen Schwefel vorhandenen allotropischen Zustandsformen in den von der Temperatur abhängigen Mengen gleiche oder mindestens vergleichbare Vulkanisationskraft besitzen. Dagegen muß man immer berücksichtigen, daß es im Bereich der Möglichkeiten liegt, daß die Wirkungskraft eines Beschleunigers durch die gleichzeitig vorhandene Menge freien Schwefels mehr oder weniger beeinflusst werden kann. Allgemein gehen bei der Vulkanisation nach Twiß und Brazier zwei Prozesse nebeneinander her, ein chemischer und ein physikalischer, letzterer durch ersteren ausgelöst. Beide sind aber nicht immer proportional.

Weitere vergleichende Untersuchungen über verschiedene Vulkanisationsbeschleuniger liegen noch von C. W. Bedford und Winfield Scott⁷³⁾, sowie von G. D. Kratz, A. H. Flower und Cole Coolidge⁷⁴⁾ vor. Erstere Arbeit behandelt besonders die als Beschleuniger benutzten Methylenverbindungen aliphatischer und aromatischer Amine, wie z. B. Anhydroformaldehydanilin usw. Die Wirkung dieser Verbindungen soll über Körper vom Typ der Dithiocarbamate gehen, ein Weg, den Dubosc in seinen theoretischen Erörterungen übersehen hat. So reagiert Hexamethylentetramin z. B. bei der Vulkanisation auf den Schwefel

⁶⁶⁾ Albert Hutin, Rev. des Produits chim. 23, 697 (1920); C. 1921, II, 364.

⁶⁷⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10511 (1920); C. 1920, IV, 718.

⁶⁸⁾ Jean Wavelet, Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10143 (1920); C. 1920, II, 495.

⁶⁹⁾ H. P. Stevens, Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10142 (1920); C. 1920, II, 495; Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10488 (1920); C. 1920, IV, 717.

⁷⁰⁾ D. F. Twiß und C. W. H. Howson, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T, 287 (1920); C. 1921, II, 564.

⁷¹⁾ D. F. Twiß und S. A. Brazier, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T, 125 (1920); C. 1920, IV, 411.

⁷²⁾ D. F. Twiß und S. A. Brazier, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T, 155 (1920); C. 1920, IV, 477.

⁷³⁾ C. W. Bedford und Winfield Scott, India Rubber Journ. 59, 277 (1920); C. 1920, II, 603; Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 31 (1920); C. 1920, IV, 18.

⁷⁴⁾ G. D. Kratz, A. H. Flower und Cole Coolidge, India Rubber Journ. 59, 1041 (1920); C. 1920, IV, 139; Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 317, (1920), Caoutchouc et Gutta-percha 17, 10419 (1920); C. 1920, IV, 344.

unter Bildung zahlreicher Verbindungen ein, unter denen sich Schwefelwasserstoff, Ammoniak, und Schwefelkohlenstoff befinden. Diese beiden letzteren Körper verursachen die Entstehung der Dithiocarbamate. Nach Kratz, Flower und Coolidge ist der Hauptwert der Vulkanisationsbeschleuniger auf die Entstehung aktiver Stickstoffgruppen zu legen. Die Versuche, die sehr sachgemäß mit molekularäquivalenten Mengen der einzelnen Körper durchgeführt wurden, ergaben, daß gewisse Substanzen wie Diphenylsulfoharnstoff, unter den Vulkanisationsbedingungen in einfachere Substanzen übergehen, die eine aktive Stickstoffgruppe enthalten, welche ihrerseits erst die beobachtete Beschleunigung hervorruft. Molekularäquivalente Mengen von Substanzen, die die gleiche aktive Stickstoffgruppe in ihrem Kern enthalten, zeigen die gleiche Vulkanisationsbeschleunigung. Die Aktivität des Stickstoffs in gewissen Gruppen kann vielleicht durch einen Wechsel der Valenz des Stickstoffs von 3 auf 5 unter vorübergehender Anlagerung von Schwefel erklärt werden, also auch wieder schließlich durch eine katalytische Reaktion, bei der der Schwefel in einen anderen, wirksameren Zustand überführt wird.

Nach einer weiteren Arbeit von G. D. Kratz und A. H. Flower⁷⁵⁾ über die Einwirkung gewisser Beschleuniger, wie Magnesia und eines durch Kondensation eines Amins mit Formaldehyd erhaltenen Produktes A, ist die Aktivität geringer Mengen von Magnesia als Beschleuniger weitgehend von sekundärem und kontributorischem Charakter, und ist abhängig von gewissen, extrahierbaren und wahrscheinlich Stickstoff enthaltenden und im Kautschuk vorhandenen Verbindungen. Kratz und Flower unterscheiden im Verlauf ihrer Versuche zwischen dem „effect“ des Beschleunigers, der in der Wirkung auf den Schwefelkoeffizienten und auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks nach der Vulkanisation besteht, und der „action“ des Beschleunigers, worunter sie die Wirkung des Beschleunigers an sich verstehen.

Eine Übersicht über die bisher durch die Patentliteratur bekannt gewordenen Beschleuniger lieferte C. Wilhelm⁷⁶⁾. Von neuen Vulkanisationsbeschleunigern wurden empfohlen von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁷⁷⁾ Antimonpentoxyd, ferner⁷⁸⁾ Metalloxyde, Superoxyde oder solche Verbindungen anorganischer oder organischer Natur, die bei den üblichen Vulkanisationstemperaturen einen Teil ihres Sauerstoff abgeben, zusammen mit Aminen oder Ammoniakverbindungen aliphatischer oder aromatischer Natur. Es werden z. B. Zusätze von Antimonpentoxyd oder Bleioxyd, bzw. Bleisuperoxyd neben Diäthylamin oder Anilinsulfat angenommen. Auch bei der Verwendung von Selen als Ersatz des Schwefels dienen Amine nach Charles R. Boggs⁷⁹⁾ als Beschleuniger.

Winfield Scott⁸⁰⁾ nimmt als Beschleuniger Arylthioharnstoffe, die in o-Stellung eine Alkylgruppe

haben, Stanley John Peachey⁸¹⁾ empfiehlt Nitrosophenol oder dessen Homologe, sowie⁸²⁾ p-Nitrosodimethylanilin oder dessen Homologe, Johann François Barthold van Hasselt⁸³⁾ verwendet als Beschleuniger die Doppelverbindungen von Nitrosodimethylanilin oder dessen Homologen mit aromatischen Basen, wie Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin usw., André Dubosc⁸⁴⁾ bespricht die Amido- und Aminoverbindungen des Furfurols bei der Vulkanisation, deren Beschleunigung leicht durch die Thiocyanäurehypothese erklärt werden kann, und schließlich wurde noch ein Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁸⁵⁾ veröffentlicht, das ein Verfahren zur Gewinnung von weichen, elastischen und dehnbaren Vulkanisaten betrifft, darin bestehend, daß man den zu vulkanisierenden Massen Ammoniakverbindungen oder Amine aliphatischer oder aromatischer Natur, sowie ihre Derivate und Salze in Mengen von etwa 5 Proz. und mehr zusetzt.

Der Nachweis eines auf vulkanisiertem Kautschuk wachsenden Pilzes gelang James Scott⁸⁶⁾. Dieser merkwürdige Mikropilz, *Stemphylium macrosporoideum* (*Epochium macrosporoideum*) zeigt sich äußerlich nur in Form eines feinen, grauen Staubes und wurde wohl deshalb bisher nie beobachtet. Er findet anscheinend gerade auf dem Kautschuk trotz dessen Gehaltes an Schwefel die geeignetsten Lebensbedingungen und durchwuchert den Kautschuk oft so stark, daß eine beträchtliche Verschlechterung des Materials die Folge ist. Dunkler vulkanisierter Kautschuk wird leichter von dem Pilz befallen als grauer Kautschuk.

Mit der Vulkanisation tritt nach Eugen Seidl⁸⁷⁾ infolge der hohen Temperatur auch stets eine Depolymerisation ein. Daher zeigen Vulkanisationsprodukte gleicher Zusammensetzung mit gleichem Gehalt an gebundenem Schwefel doch manchmal verschiedene physikalische Eigenschaften. Die Festigkeits- und Dehnungsgrößen des Vulkanisationsproduktes sind bei gleichem Gehalt an gebundenem Schwefel um so höher, in je kürzerer Zeit der vulkanisierte Zustand erreicht wurde.

Während der Vulkanisation des Kautschuks tritt eine Volumenzunahme des Materials ein. Diese wurde von C. W. Sanderson⁸⁸⁾ näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Werte der Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Kautschuken und Kautschukgemischen verschieden sind. Je höher der Kautschukgehalt der Mischung, desto größer die Ausdehnung, je härter der Rohkautschuk, desto geringer die Ausdehnung. Auch mechanische Bearbeitung des Kautschuks vor der Vulkanisation setzt die Ausdehnungsgröße herauf.

⁸¹⁾ Stanley John Peachey, D. R. P. 328611 vom 3. 2. 1917; C. 1921, II, 365.

⁸²⁾ Stanley John Peachey, D. R. P. 323088 vom 17. 2. 1915; C. 1920, IV, 412.

⁸³⁾ Johann François Barthold van Hasselt, D. R. P. 325306 vom 5. 1. 1919; C. 1920, IV, 688.

⁸⁴⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10495 (1920); C. 1920, IV, 718.

⁸⁵⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 303984 vom 20. 2. 1917; C. 1920, IV, 412.

⁸⁶⁾ James Scott, India Rubber Journ. 60, 410 (1920); C. 1920, IV, 476.

⁸⁷⁾ Eugen Seidl, Gummi-Ztg. 34, 797 (1920); C. 1920, IV, 182.

⁸⁸⁾ C. W. Sanderson, India Rubber Journ. 59, 305 (1920); C. 1920, II, 605.

⁷⁵⁾ G. D. Kratz und A. H. Flower, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 971 (1920); C. 1921, II, 1021.

⁷⁶⁾ G. Wilhelm, Kunststoffe 10, 217 (1920); C. 1921, II, 505.

⁷⁷⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 326819 vom 20. 2. 1917; C. 1921, II, 133.

⁷⁸⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 328610 vom 20. 2. 1917; C. 1921, II, 181.

⁷⁹⁾ Charles R. Boggs, Amerik. Patent 1364055 vom 11. 9. 1917; C. 1921, II, 565.

⁸⁰⁾ Winfield Scott, Amerik. Patent 1356495 vom 10. 11. 1919; C. 1921, II, 133.

Auch bei der Dehnung von Kautschukgemischen tritt eine Volumenzunahme ein. H. F. Schippel⁸⁹⁾ konnte zeigen, daß die Größe dieser Ausdehnung des Volumen abhängig ist von der Feinheit des zugesetzten Pigments. Je feiner der Zusatz und je größer die Benetzung des Zusatzes durch den Kautschuk, desto geringer ist die Volumenzunahme. Die Erscheinung selbst wird dadurch erklärt, daß der Kautschuk bei der Dehnung in der Richtung des Zuges von den Pigmentpartikeln unter Bildung eines spindelförmigen Vakuums an beiden Seiten jedes Partikels abgezogen wird. Durch diese Hohlräume entsteht die Volumenzunahme. Die bei dem Rückgang der Dehnung eines Kautschukgemisches auftretende sogenannte Hysterese läßt sich umgekehrt vielleicht dadurch erklären, daß während der Dehnung Gase durch Diffusion in die gebildeten Hohlräume eindringen, die die Hohlräume beim Rückgang der Dehnung zunächst erhalten, bis schließlich die Gase wieder hindurchdiffundiert sind.

Die Einwirkung von Lösungsmitteln auf den vulkanisierten Kautschuk wurde in einer sehr eingehenden Arbeit von H. P. Stevens⁹⁰⁾ untersucht. Ganz allgemein hängt die Löslichkeit von Vulkanisaten in organischen Lösungsmitteln von der Natur des Mittels ab, von der Zeit des Eintauchens, der Temperatur, dem Grad der Vulkanisation und der Zeit, die seit der Vulkanisation verstrichen ist. Nach der Koagulation mechanisch bearbeiteter Kautschuk löst sich leichter als Kautschuk, der ohne mechanische Arbeit, z. B. durch Verdampfen, gewonnen wurde. Es läßt sich überhaupt eine deutliche Unterscheidung zwischen Löslichkeit und Unlöslichkeit nicht durchführen. Je höher der Grad der Vulkanisation des Kautschuks ist, desto weniger zeigt er die Tendenz, sich zu lösen. Vollständig vulkanisierter Kautschuk mit 3–4 Proz. gebundenem Schwefel ist schließlich beinahe unlöslich in Benzol. Wird vulkanisierter Kautschuk erst mit Aceton extrahiert, so oxydiert er sich nachher sehr leicht an der Luft und wird dabei mehr und mehr löslich in Benzol. Ein übervulkanisierter Kautschuk oxydiert sich unter diesen Bedingungen leichter als ein normales Vulkanisat mit einem Vulkanisationskoeffizienten von etwa 3–4. Aus Benzollösung wiedergewonnener vulkanisierter Kautschuk wird beinahe unlöslich in Benzol, wenn nicht der Ausgangskautschuk oxydiert war. Ein derartig wiedergewonnener Kautschuk besitzt die Eigenschaften eines Vulkanisates. Ueberhaupt löst sich vulkanisierter Kautschuk um so leichter in Benzol, je mehr er vorher oxydiert war. Dabei wird wiedergewonnener Kautschuk immer weniger elastisch, d. h. er wird harziger und löslicher in Benzol. Die Oxydation des mit Aceton extrahierten Kautschuks und die dadurch hervorgerufene Gewichtszunahme verursachen den augenscheinlichen Verlust an Schwefel. In Wirklichkeit sind es nur Spuren von Schwefel, die in Form eines flüchtigen, sauren, reduzierenden und schwefelhaltigen Produktes entweichen. Eine Trennung von Vulkanisaten durch Lösungsmittel in verschieden weitgehend vulkanisierte Teile ist nicht möglich.

Die immer wichtiger werdende Verwendung von gummiertem Stoff zu Ballonhüllen gab Veranlassung zu verschiedenen Untersuchungen über die Durch-

lässigkeit von Kautschuk und mit Kautschuk hergestellten Stoffen und ihre Haltbarkeit. Besonders H. A. Daynes⁹¹⁾, sowie Junius D. Edwards und S. F. Pickering⁹²⁾ untersuchten die Durchlässigkeit des Kautschuks für eine ganze Reihe von verschiedenen anorganischen und organischen Gasen. Nach letzteren ist die Permeabilität des Kautschuks abhängig von seiner Zusammensetzung, seiner Vorbehandlung und der Art der angewendeten Vulkanisation. Für verschiedene Gase ist die Durchlässigkeit direkt proportional dem Partialdruck und abhängig von der Dicke des Kautschuks; für Wasserstoff ist sie dagegen umgekehrt proportional der Dicke des Kautschuks. Nach W. Frenzel⁹³⁾ spielt sich die Diffusion von Gasen durch Kautschuk in drei Stufen und zwar in der Weise ab, daß zunächst eine Aufnahme des Gases durch die Membran stattfindet, daß das Gas dann durch die Schicht der Membran weitergeleitet wird, und daß schließlich auf der anderen Seite der Membran eine Abgabe des Gases stattfindet. Rudeloff⁹⁴⁾ legte in einer umfangreichen Arbeit neue Methoden nieder, die sich mit der vergleichenden Untersuchung von gerade (parallel) und schräg (diagonal) dublierten Ballonstoffen befassen.

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Arbeiten ergibt sich ganz von selbst, daß der Einfluß der Tropen mit ihrer dauernd höheren Temperatur und erheblicheren Bestrahlungsintensität sich auf die Festigkeit, die Diffusion und den Säuregehalt von kautschukhaltigen Ballonstoffen sehr unangenehm bemerkbar machen wird. Guy Barr⁹⁵⁾ konnte diese Veränderungen experimentell belegen. Guy Barr⁹⁶⁾ untersuchte auch mit Rücksicht auf die Kriegsverhältnisse, welchen Einfluß Geschützfeuer und überhaupt glimmende Teilchen auf die verschiedenen Ballonstoffe ausüben, und welches Material der Entflammung den größten Widerstand entgegensetzt. Dabei konnte er feststellen, daß der Punkt, bei dem Kollodium und Kautschuk dauernd Feuer fangen, bedeutend höher liegt, als man gemeinlich annimmt. Ueberzüge mit den sonst üblichen Feuerschutzmitteln sind nur bedingt wirksam. Wenn der Kautschuk einmal so hoch erhitzt ist, daß er vergast, und so hoch muß er erhitzt werden, um überhaupt zu brennen, so nutzt auch der Feuerschutz nichts mehr, um das weitere Verbrennen zu verhindern. Ueber den Einfluß des Wetters und der Kriegsgase auf Kautschukgasmaskenfabrikate berichteten G. St. J. Perrott und A. E. Plumb.⁹⁷⁾

Wie Ballonstoffe, bei denen die Veränderungen praktisch gleich sehr stark in die Erscheinung treten, erleiden auch alle anderen vulkanisierten Kautschukprodukte dauernde Veränderungen ihrer Eigenschaften, die man unter dem Namen des „Altern“ zusammen-

⁹¹⁾ H. A. Daynes, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97, 286 (1920); C. 1920, III, 615.

⁹²⁾ Junius D. Edwards und S. F. Pickering, Chem. Metallurg. Engineering 23, 17, 71 (1920); C. 1920, IV, 688.

⁹³⁾ W. Frenzel, Kunststoffe 10, 169 (1920); C. 1921, II, 131.

⁹⁴⁾ Rudeloff, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 38, 126 (1920); C. 1921, II, 1075.

⁹⁵⁾ Guy Barr, India Rubber Journ. 59, 988 (1920); C. 1920, IV, 139.

⁹⁶⁾ Guy Barr, India Rubber Journ. 59, 987 (1920); C. 1920, IV, 139.

⁹⁷⁾ G. St. J. Perrott und A. E. Plumb, Journ. Ind. and Engin. Chem. 11, 438 (1919); C. 1920, II, 603.

⁸⁹⁾ H. F. Schippel, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 33 (1920); C. 1920, IV, 18.

⁹⁰⁾ H. P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 192 (1919); Caoutchouc et Guttapercha 17, 10291 (1920); C. 1920, IV, 18.

faßt. Diese Erscheinung führt uns immer wieder deutlich vor Augen, daß wir es in dem vulkanisierten Kautschuk nicht etwa mit einem chemisch fest umschriebenen Gebilde zu tun haben, sondern daß ein kolloidales System vorliegt, dessen Gleichgewicht sich durch die verschiedensten äußeren und inneren Einflüsse dauernd verschiebt. Die Erforschung der dem Altern zugrunde liegenden Erscheinungen wäre für die Praxis von hervorragendem Wert. Vorläufig ist man noch auf mehr oder weniger empirisch gefundene Mittel zur Verhinderung des praktisch nicht wünschenswerten Verschlechterns der Eigenschaften von Vulkanisaten angewiesen. Nach Henry P. Stevens⁹⁸⁾ wirkt das Lagern in mit Feuchtigkeit oder Petroleum gesättigter Luft erhaltend auf vulkanisierten Kautschuk. Obwohl die Nachvulkanisation wie üblich weitergeht, nimmt der Acetonauszug dabei nicht zu, das deutlichste Zeichen, daß keine Oxydation und Zersetzung eingetreten ist.

O. de Vries und H. J. Hellendoorn⁹⁹⁾ setzten die Versuche von O. de Vries und Spoon¹⁰⁰⁾ über das Altern von vulkanisierten Kautschuk weiter fort. Reine Mischungen aus $7\frac{1}{2}$ Proz. Schwefel und $92\frac{1}{2}$ Proz. Kautschuk ergaben nach der Vulkanisation eine Abwärtsbewegung der Zugfestigkeitskurve, wobei der Kautschuk nach und nach steifer wird. Die Festigkeit in kg/qcm geht nach einem Ansteigen und Erreichen eines Maximums in ein dauerndes Fallen über. Während dieses erste Ansteigen bei den verschiedenen Kautschuken unter Umständen recht verschieden verläuft, werden die Änderungen durch das Altern mit der Zeit immer gleichförmiger. Es spielt dann sogar gar keine Rolle mehr, ob das Material zuerst unter-, normal- oder übervulkanisiert war. De Vries und Hellendoorn stehen sogar entgegen Stevens auf dem Standpunkt, daß es keinen Zustand der sogenannten „korrekten“ Vulkanisation gibt, der die größte Beständigkeit zeigt, jedenfalls nicht bei den von ihnen benutzten einfachen Schwefel-Kautschukmischungen. Es ist möglich, daß die einander widersprechenden Resultate durch das Arbeiten bei verschiedenen klimatischen Bedingungen hervorgerufen worden sind. Als de Vries und Hellendoorn bei Gelegenheit dieser Versuche auch den Einfluß der verschiedenen Darstellungsmethoden des Kautschuks auf die Erscheinungen des Alterns betrachteten, fanden sie zwar gewisse Unterschiede, mußten aber feststellen, daß in vielen Fällen die bisherigen Angaben als übertrieben bezeichnet werden müssen. Selbst das Koagulieren mit Schwefelsäure und das Auswalzen der Crêpes hatte keinen nennenswerten Einfluß. Nur bei Crêpes schlechterer Qualität wurden starke Verschiedenheiten beim Altern gefunden.

⁹⁸⁾ Henry P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. 39. T. 251 (1920); C. 1920, IV, 688.

⁹⁹⁾ O. de Vries und H. J. Hellendoorn, India Rubber Journ. 61, 87 (1920); C. 1921, II, 411.

¹⁰⁰⁾ O. de Vries und Spoon, India Rubber Journ. 57, 77 (1919); C. 1920, II, 137.

Die für die praktische Bewertung von Vulkanisaten nach wie vor wichtigen mechanischen Prüfungen bespricht Walter A. Scoble¹⁰¹⁾ unter Berücksichtigung der dabei in Betracht kommenden Kräfte. O. de Vries¹⁰²⁾ kritisiert die Darlegungen von Schidrowitz, Goldsbrough und Hatschek¹⁰³⁾ und ihre mathematische Auffassung der Zugfestigkeitskurven vulkanisierter Schwefel-Kautschukgemische als zur Conchoidengruppe gehörig. Wenn auch ein Zusammenhang besteht, wie ihn die aufgestellte Formel ausdrücken soll, so ist er doch nicht so einfach, wie er bei der Aufstellung der Formel vorausgesetzt wurde. Alfred Schob¹⁰⁴⁾ beschreibt einen neuen, von ihm ausgearbeiteten Elastizitätsprüfer für Weichgummi in Form eines Pendelhammers von bestimmter Fallarbeit zur Ermittlung des elastischen Wirkungsgrades. William B. Wiegand¹⁰⁵⁾ gibt einige Betrachtungen über die Zugfestigkeitskurve des Kautschuks wieder, indem er besonders die kolloide Form und die dadurch bedingten Eigenschaften in den Vordergrund rückt. Wie wichtig das ist, zeigt auch C. Olin North¹⁰⁶⁾ bei seinen Versuchen über die Einwirkung der Mischungsbestandteile auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks. Wenn überhaupt durch die Zusätze die Zugfestigkeit von Kautschukgemischen erhöht wird, so hat das darin seine Ursache, daß zunächst durch die Füllstoffe die Spannung des Kautschuknetzes derart verändert wird, daß die Mischung straffer und härter wird, und die Zerreißfestigkeit steigt, weil der Kautschuk dem Zerreißen sich infolge der viel größeren Basis stärker widersetzt. Je feiner die einzelnen Teilchen des Zusatzes sind, und je besser sich daher die einzelnen kolloiden Teilchen des Kautschuks um alle Pigmente herumlegen können, desto bessere physikalische Eigenschaften wird das Endprodukt zeigen. An erster Stelle steht nach den Untersuchungen von North die äußerst feine Gaskohle, dann folgt Zinkoxyd.

Schließlich seien noch die Untersuchungen des Niederländischen Staatlichen Kautschukprüfungsamtes erwähnt, die durch A. van Rossem¹⁰⁷⁾ fortlaufend veröffentlicht werden, und die sich auch weitgehend mit der Vulkanisation und ihren Theorien befassen. (Schluß folgt.)

¹⁰¹⁾ Walter A. Scoble, India Rubber Journ. 60, 723 (1920); C. 1920, IV, 7.

¹⁰²⁾ O. de Vries, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 308 (1920); C. 1921, II, 505.

¹⁰³⁾ Schidrowitz, Goldsbrough und Hatschek, Journ. Soc. Chem. Ind. 38, T. 347 (1920); C. 1920, II, 695.

¹⁰⁴⁾ Alfred Schob, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde 37, 227 (1919); C. 1920, IV, 346.

¹⁰⁵⁾ William B. Wiegand, India Rubber Journ. 60, 379, 423 (1920); C. 1920, IV, 476.

¹⁰⁶⁾ C. Olin North, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10595 (1920); C. 1921, II, 180.

¹⁰⁷⁾ A. van Rossem, Kolloidchem. Beih. 12, 105 (1920); C. 1920, IV, 140.

Referate.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Hahn, M., u. E. v. Skramliche, Versuche mit Antigenen und Antikörpern an der überlebenden,

künstlich durchströmten Leber. II. (Biochem. Zeitschr. 112, 151, 1920.)

Tetanolysin wird vom Lebergewebe außerordentlich festgehalten. Es wirkt auch in diesem gebundenen

Zustand auf andere Körperzellen schädigend. Rote Blutkörperchen werden beim Durchgang durch eine solche Leber agglutiniert und später auch aufgelöst. R. F. Lg.

Köhler, E., Ueber Fermentbildung. (Biochem. Zeitschr. 112, 236, 1920.)

Lokalisierung des Gärvorgangs: Bekanntlich ist die Plasmamembran pflanzlicher und tierischer Zellen außerordentlich schwach permeabel für Zucker. Bei dem stürmischen Verlauf der Aktivierung der Zymase kann die Permeabilität überhaupt nicht in Frage kommen. Man muß annehmen, daß die vom Plasma hervorgebrachte Zymasevorstufe sich in den äußersten Regionen der lebenden Substanz anreichert, wosie durch direkte Berührung mit dem Substrat aktiviert wird. R. E. Lg.

Löffler, W., Zur Kenntnis der Leberfunktion unter experimentell pathologischen Bedingungen. (Biochem. Zeitschr. 112, 164, 1920.)

Nach O. Warburg sind bei den Oxydationsprozessen in Zellen zu unterscheiden: 1. rein chemische Katalysen, 2) solche, welche an innere Oberflächen gebunden sind, aber ein Intaktsein der Zellstruktur verlangen. Es wird gezeigt, daß letzteres auch für die Harnstoffbildung in der überlebenden Leber notwendig sei. R. E. Lg.

Meyer, K. H., u. H. Gottlieb-Billroth. Theorie der Narkose durch Inhalationsanästhetika. (Münch. med. Wochenschr. 68, 8, 1921.)

„Narkose tritt ein, wenn ein beliebiger chemisch indifferenten Stoff in einer bestimmten molekularen Konzentration in die Zellipoide eingedrungen ist. Welcher Art die nächste direkte Wirkung dieser Auflösung ist, kann noch nicht gesagt werden. Keinesfalls kann es sich bei der ganz verschiedenartigen Reaktionsfähigkeit und Konstitution der gleichartig wirkenden Narkotika um eine chemische Reaktion handeln. Vielleicht kommen eine Aenderung des Quellungsgrades, eine Verminderung des Lösevermögens für O_2 oder eine Aenderung der Ionenpermeabilität in Betracht. R. E. Lg.

Parnaß, J. K., Neue Untersuchungen über den Wasserhaushalt der Frösche. (Biochem. Zeitschr. 114, 1, 1921.)

Die im Wasser lebenden Säuger, Vögel, Reptilien besitzen eine für Wasser impermeable Haut. Diejenige der Amphibien ist jedoch für Wasser permeabel. Und doch erhalten z. B. die Frösche ihre Salzvorräte und einen konstanten osmotischen Druck auch ohne äußere Zufuhr von Salzen, die nur durch die Nahrung erfolgt, aufrecht. Das wird auf Eigenarten der Froshniere zurückgeführt. R. E. Lg.

Pighini, G. Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen. VIII. Beitrag zur chemischen Zusammensetzung des Gehirns bei Dementia praecox. (Biochem. Zeitschr. 113, 231, 1921.)

Cholesterin bleibt fest in den ursprünglichen Mengen. Dagegen vermindern sich beim Fortschreiten des pathologischen Prozesses die eigentlichen Lipide. Es scheint, daß sie sich von ihren Mischungen und zusammengesetzten Lipoproteiden trennen, sich mit dem Wasser emulgieren und inmitten der histologischen Elemente und der Perivasalräume die bekannten myclinen anisotropen Tröpfchen bilden, die dann

von den amöboiden und granulösen Zellen verdaut werden — wie Alzheimer wollte — bis zur Entleerung in den Kreislauf. R. E. Lg.

Rusznayák, St., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten. II. Der Zustand des Zuckers in Serum. (Biochem. Zeitschr. 113, 52, 1921.)

Bei der Ultrafiltration durch Kollodiumfilter erweist sich ein Teil der reduzierenden Substanz des Blutes als unfiltrierbar, d. h. kolloid. Die Menge dieses Teils ist unabhängig von der Höhe des Blutzuckerspiegels. Erst weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, ob dieser kolloide Anteil ein Kohlehydrat ist oder ob er nicht vielleicht identisch ist mit der sog. Restreduktion. R. E. Lg.

Rusznayák, St., u. G. Hetényi. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Körperflüssigkeiten. III. Der Zustand des Reststickstoffs. (Biochem. Zeitschr. 113, 56, 1921.)

Im Ultrafiltrat ist der Rest-N höher als im dazugehörigen Serum. Man muß erinnern, daß dies mit den Chloriden auch der Fall ist, weil nach Polanyi in eiweißhaltigen Lösungen nicht das ganze Wasser an der Lösung der Kristalloide teilnimmt, sondern auch ein „nicht lösender“ Raum vorhanden ist.

Der Rest-N ist im Serum vollständig in kristalloider Form vorhanden. R. E. Lg.

Seidell, A., Die Chemie der Vitamine. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 72, 1921.)

Namentlich die Adsorptionsverhältnisse sprechen dafür, daß die Vitamine in kolloidchemischer Hinsicht den Enzymen nahestehen. Im Gegensatz zu den meisten Enzymen (mit Ausnahme von Invertase auch Diastase) vermag jedoch das antineuritische Vitamin durch Pergamentpapier zu dialysieren. Das könnte gegen seinen kolloiden Charakter sprechen. Dem wird jedoch der Einwand von Walsche entgegengehalten, daß auch gewisse kolloide Farbstoffe dies vermögen. R. E. Lg.

v. Szent-Györgyi, A., Kataphoreseversuche an Kleinlebewesen. (Biochem. Zeitschr. 113, 29, 1921.)

Bakterien wandern vorwiegend anodisch, Trypanosomen zum Teil anodisch, zum Teil kathodisch. Vielleicht hat die Wanderungsrichtung Bedeutung für die Chemotherapie. R. E. Lg.

v. Szent-Györgyi, A., Beiträge zur physikalischen Chemie der Agglutination. (Biochem. Zeitschr. 113, 36, 1921.)

Die Agglutination von *Boc. Typhi* abd. in Gegenwart von Agglutininen erfolgt nur bei Wasserstoffionenkonzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ und $4 \cdot 10^{-8}$. Für das Ausbleiben bei den anderen Konzentrationen ist mangelhafte Bindung zwischen Agglutininen und Bakterien verantwortlich zu machen. R. E. Lg.

Starlinger, W., Ueber Agglutination und Senkungsgeschwindigkeit der Erythrozyten. (Biochem. Zeitschr. 114, 129, 1921.)

Bestätigung, daß als Ursache erhöhter Sedimentierungsgeschwindigkeit der Erythrozyten eine Agglutination derselben anzunehmen ist. Zusatz von Stoffen, welche auf hydrolytischem Wege Eiweiß spalten, hemmt diese Senkung stark. Das wird in Zusammenhang gebracht mit der Herzfeld-Klinger'schen Hypothese. R. E. Lg.

Tröndle, A., Neue Untersuchungen über die Aufnahme von Stoffen in die Zelle. (Biochem. Zeitschr. 112, 259, 1920.)

Ein Versuch, die aktive Beteiligung der lebenden Zellen an der Stoffaufnahme deutlicher zu machen: Pflanzenzellen wurden vorher mit Aether oder Chloral narkotisiert. Die Aufnahme von KCl oder NaCl wurde so vollkommen unterdrückt. [Es besteht aber noch die Möglichkeit, daß das Narkotikum die Membran undurchlässig macht. Das würde die Herbeiziehung der vitalistischen Theorie unnötig machen. Ref.] Durch Vorbehandlung mit verdünnten Säuren (auch solchen, die noch keine dauernde Schädigung des Protoplasten nach sich ziehen) wird dagegen die Permeabilität der untersuchten Pflanzenzellmembranen derart erhöht, daß die Aufnahmegeschwindigkeit von NaCl dem Fick'schen Diffusionsgesetz folgt, also der Außenkonzentration proportional geht. Seltsamerweise dringen freie Alkaloidbasen (Chinin, Coffein, Piperidin) in Spirogyra auch unter physiologischen Verhältnissen (ohne Säurevorbehandlung) nach diesen rein physikalischen Gesetzen ein. Ihre Salze dagegen nicht. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

d) Photographie.

Weigert, F., Ueber einen neuen Effekt der Strahlung. V. (Zeitschr. f. Physik 3, 437, 1920.)

Aneinanderreihung von sehr vielen Einzelbeobachtungen über die Farbänderungen der Photohaloide bei der Bestrahlung mit gewöhnlichen und mit linear polarisiertem Licht, beim Auswaschen und Fixieren und schließlich beim Trocknen der Schichten. Bei letzterem liegen die Verhältnisse am einfachsten: Kirchner und Zsigmondy haben (1904) die Absorptionsverschiebung in Zusammenhang gebracht mit einer Veränderung des Abstandes der Primärteilchen. Im Anschluß daran führt Verf. den Begriff der „optischen Packungsdichte“ ein.

Aus ultramikroskopischen Untersuchungen an verdünnten aufgelösten Emulsionsschichten wird der Schluß gezogen, daß die unter dem Einfluß von linear polarisiertem Licht auf Photochlorid-Gelatine-Schichten eintretenden Absorptionsverschiebungen und dichroitischen Effekte nicht an Komplexe gebunden sind, die ultramikroskopisch sichtbar sind. Vielmehr sollen sie an Amikronen (aber andererseits auch nicht an molekulardispersen Teilchen) hängen. [Das würde nach Ansicht des Ref. die Erklärung des Weigert-Effekts leichter machen, als wenn man ihn auch im ev.-mikroskopisch sichtbaren Silberhaloidkorn annehmen müßte.] Damit will jedoch Weigert nicht behauptet haben, daß die Färbung der silberhaltigen Emulsionen ausschließlich bedingt sei durch amikroskopische Teilchen. Die direkt sichtbaren sehr zahlreichen Ultramikronen bestimmen zu gleicher Zeit die Lichtabsorption der Systeme und für diesen Anteil werden die Überlegungen Mies in vollem Maß Geltung haben. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Cambon, V., Die wissenschaftliche Organisation, angewandt auf eine Fabrik von Tierleim. (Chimie et Industrie, 5, 96, 1921.)

Vollkommen Berechnung (mit Plan) einer Fabrik, welche imstande ist, täglich 10 000 kg Knochen auf Leim zu verarbeiten. Vorbehandelt werden die Knochen mit einer schwachen Lösung von schwefliger Säure, um sie zu bleichen und keimfrei zu machen. Dann wird in zylindrischen Autoklaven, welche je 2,500 kg Knochen

fassen, die Extraktion des Leims bei 110° vorgenommen. Nach einer Filtration des Auszugs wird er konzentriert mit Hilfe eines Kestner'schen Evaporators. Dies ist schnell nötig, da sonst der Leim leidet. Das noch 55 Proz. Wasser enthaltende Konzentrat wird in flachen Schalen, die von unten durch strömendes Wasser gekühlt werden, in wenigen Minuten zum Erstarren gebracht. Dann erfolgt die Trocknung beim Durchleiten durch einen Tunnel, durch den erwärmte Luft streicht. R. E. Lg.

Thévenon, L., Nachweis einer Verfälschung von gepulvertem Traganth mit Gummiarabikum. (Ann. des Falsif. 1920, Nr. 8, 9.)

Derselbe gründet sich darauf, daß in Gummi Oxydasen enthalten sind, in Traganth dagegen nicht. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Baskerville, Ch., u. R. Stevenson. Wiederverwendung von Zeitungspapier. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 213, 1921.)

Zur Entfernung der fetten Druckfarbe benutzte man bisher schon Alkalibäder. Diese müssen eine bestimmte Konzentration haben, um das Bindemittel gerade zu emulgieren, dabei die Faser aber noch nicht zu gelb zu färben. Zu viel Alkali würde außerdem die Faser merzerisieren und den Ruß zu stark an ihr haften machen. Verf. fügt dem Alkalibad Fullererde zu. Der in Suspension erhaltene Stoff soll nicht allein das Oel adsorbieren, sondern auch den Ruß aus der Faser herausholen. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Bolze, R., u. A. Sedlacek. Ein neues Formaldehyd-Sauerstoff abspaltendes Kolloid der konservierenden Zahnheilkunde. (Zahntechn. Reform 25, 302, 1921.)

Ein „formaldehysiertes Hydrosol“, hergestellt aus Kaliumpermanganat. Es spaltet leicht Formaldehyd ab und dient zum Sterilisieren und Desodorisieren der nekrotischen oder gangränösen Pulpa. (An der Fähigkeit des Präparats zum „odorisierenden Sekret-Absorptionsvermögen des quellenden Kolloids“ soll hier keine Kritik geübt werden. Die Benutzung kolloidchemischer Ausdrücke ist bei den Fabrikanten therapeutischer Präparate zur Mode geworden. Auch dann, wenn sie nicht ganz zutreffend sind, erwecken sie den Eindruck einer wissenschaftlichen Grundlage und wirken dadurch günstig bei der Reklame.) R. E. Lg.

Kendall, E. C., u. A. E. Osterberg, Die chemische Identifizierung des Thyroxins. (Journ. of Biol. Chem. 40, 265, 1919.)

Fügt man reines Thyroxin (ein jodhaltiges Schilddrüsenpräparat) zu den kolloiden Unreinigkeiten, von welchen es bei der Reinigung befreit wurde, so steigt seine Löslichkeit in Alkohol und Na₂CO₃. Das ist ein Zeichen des Uebergangs der Ketoform in die offene Ringform. Gelatine und die Blutproteine wirken ebenso; die Aminosäure der hydrolytisch gespaltenen Gelatine dagegen nicht. R. E. Lg.

Mond, R., und C. Heberlein, Mischungen, welche kolloides Kupfer enthalten, geeignet zur Verwendung gegen Pflanzenschädlinge. (Chimie et Ind. 5, 71, 1921.)

Nach dem franz. Patent 500 237 wird einer CuSO₄-Lösung gerade so viel wässrige Alkalikarbonat- oder -Bikarbonatlösung zugesetzt, das in der Flüssig-

keit kein Ueberschuß der beiden Komponenten enthalten ist. Man kann so 10prozentige Kupferverbindung in Hydrosolzustand erhalten. R. E. Lg.

f) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Casparis, P., Beiträge zur Kenntnis verholzter Zellmembranen. (Pharm. Monatsh. 1920, Nr. 11.)

Blaufärbung, wahrscheinlich beruhend auf der Adsorption von Kobaltorhodanid auf den verholzten Zellwänden. R. E. Lg.

Hoffmann, E., Ueber die Verwendung des Dunkelfeldes zur Auffindung des Gelbfieber-, Gelbsucht-, Syphilis- und anderer Spirochäten in fixierten und gefärbten Ausstrich- und Schnittpräparaten. (Deutsch. mediz. Wochenschr. 1921, Nr. 3.)

Neben den Vorteilen besteht der Nachteil, daß die oft charakteristische Eigenbewegung der Mikroorganismen fehlt. R. E. L.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen und von Gegenständen aller Art aus denselben. Nr. 337 429. 3. 8. 1918. Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. (18. 4. 1920.) — Feste Kolloide, wie Leim, Gelatine, Agaragar, Gummiarabikum, Tragant, Dextrin usw. oder Eiweißstoffe, z. B. Albumin, Kasein, Hämoglobin, Hefe u. dgl., Zelluloseester oder deren Mischungen werden in größeren Mengen eines flüssigen Dispersionsmittels, welches das Kolloid nicht oder kaum löst, mechanisch behandelt. Man setzt noch geringe Mengen eines Schutzkolloids oder eines Beschleunigers der Dispersion hinzu, arbeitet bei gewöhnlicher oder 60° C nicht übersteigender Temperatur, entfernt das überschüssige Dispersionsmittel im Vakuum unter Rühren und Durchblasen von Luft oder neutralen Gasen, trocknet das feine Pulver, mischt es mit Füllstoffen und preßt es zu Artikeln. Die wasserlöslichen Kolloide werden vor oder nach der mechanischen Behandlung mit Formaldehyd, Aleuron, Chromaten, Tannin oder ähnlichen Stoffen wasserunlöslich gemacht und, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

Verfahren zur Herstellung eines gelartigen Antiseptikums. Nr. 329 733. 27. 9. 1918. Chinoïn, Fabrik chem.-pharm. Produkte A.-G., Ujpest. (24. 10. 1920.) — Alkali- und Kalkhypochlorite konnten in der ärztlichen Praxis zur Desinfektion von Wunden und dgl. nicht verwendet werden, da sie sich zersetzen und ätzend wirken. Es wurde gefunden, daß eine Lösung des Hypochlorits eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder des Magnesiums mit Magnesia usta und einem gelartigen Metallhydroxyd oder einer gelartigen anorganischen Säure, z. B. Kieselsäure, versetzt, eine salbenartige Masse liefert, die sich lange ohne zu erhärten hält und ein gutes gelartiges Desinfektionsmittel gibt.

Verfahren zur Herstellung starker Kalksalzlösungen in Emulsionsform. Nr. 334 766. 28. 9. 1919. Hans Potratz, Werchow b. Calau, N.-L. (16. 3. 1921.) — Starke Lösungen von Kalksalzen schmecken bitter und brennend und reizen die Verdauungsorgane. Nach vorliegendem Verfahren läßt sich ein Präparat herstellen, welches diese Uebelstände nicht zeigt. Man löst die Kalksalze (Chlorkalzium) zusammen mit Zucker in wenig Wasser, verreibt kalt mit einem fetten Öl, löst

in der Verreibung weiter Zucker in der Wärme und emulgiert unter Einblasen von Kohlensäure und Zusatz von wenig Gummilösung. Beispiel: 100 Teile Chlorkalzium werden mit 60 Teilen Zucker und 40 Teilen Wasser auf dem Dampfbade erhitzt, der Sirup wird nach dem Erkalten mit 50 Teilen Olivenöl verrieben, erwärmt, mit 60 Teilen Zucker vermischt und die mit Wasser versetzte Mischung unter Einleiten von Kohlensäure und Zusatz geringer Menge Gummilösung zu einer Emulsion umgewandelt. Die erhaltene Emulsion zeigt nur sehr geringen Salzgeschmack.

Verfahren zur Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten. Nr. 335 996. 3. 10. 1917. Th. Böhme A.-G., Chemische Fabrik, Chemnitz. (21. 4. 1921.) — Es wurde gefunden, daß die Vermilchbarkeit von Rohmontanwachs nicht gebunden ist an eine Vorbehandlung mit konzentrierten Aetzalkalien, sondern es gelingt, auch schwer vermilchbare Wachssorten mit stark verdünnten Aetzlaugen in technisch brauchbare Emulsionen überzuführen, wenn man unter Druck verkocht. Beispiel: Ein Druckkessel wird mit 600 kg Rohmontanwachs, 20–200 kg Lauge von 36° Bé und 2000 Liter Wasser beschickt, verschlossen und unter Druck von 5–7 Atm. 6–10 Stunden lang erhitzt, bis eine Probe sich leicht in kaltem Wasser vermilcht. Man kann auch Schutzkolloide, z. B. Fette, Harze, Fettsäuren, Stärke zusetzen und, um wasser- und gasdichte Stoffe herzustellen, können den Emulsionen wasserunlösliche Zusätze, wie Mineralöl, Paraffin, Zereisin, gegeben werden.

Verfahren zur Herstellung von wässrigen kolloidalen Lösungen eines Cholesterinderivates. Nr. 335 603. 17. 2. 1917. Dr. Isaac Lifschütz, Hamburg. (5. 4. 1921.) — Bekanntlich eignet sich Cholesterin allein nicht zur Darstellung kolloider Lösungen. Stellt man aber aus Cholesterin künstlich Oxycholesterin her, so kann man gute und homogene Lösungen erhalten. Das nach Patent 318 900 hergestellte „Metacholesterin“ eignet sich, wie gefunden wurde, zur Herstellung bestandiger kolloider Lösungen. Wird das Metacholesterin mit Wasser längere Zeit bis zur Lösung behandelt oder bringt man es durch Alkohol oder dgl. in Lösung, verdünnt mit Wasser und verdunstet das flüchtige Mittel, so erhält man eine opalisierende kolloide Lösung, welche auch sonst wasserunlösliche Stoffe, z. B. Fette, in Lösung halten kann. Man kocht z. B. ein Teil Metacholesterin mit 100 Teilen Wasser bis zur Lösung und filtriert nach dem Erkalten. Bei Beobachtung einer Probe der Lösung unter starker mikroskopischer Vergrößerung zeigten sich keine Bläschen oder Tröpfchen, sondern nur eine gleichmäßige Flüssigkeit.

Verfahren zur Reinigung und Einengung wässriger Lösungen von Kolloiden mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 333 575. 12. 9. 1919. Elektro-Osmose A.-G. (Graf Schwerin-Ges.), Berlin. (2. 3. 1921.) — Hydrophile Kolloide, d. h. kolloide Stoffe, welche mit Wasser derartig aufquellen, daß ihre wässrigen Emulsionen kaum von echten Lösungen sich unterscheiden, also Emulsoide, bilden mit Basen und Säuren Verbindungen, welche durch den elektrischen Strom zerlegt werden. Es wandern hierbei Kolloide und kolloidähnliche Stoffe im umgekehrten Sinn wie die mit ihnen zuvor vereinigten Radikale. Die basischen Stoffe bedingen hierbei eine anodische, die Säuren eine kathodische Wanderung der Kolloide oder kolloidähnlichen Stoffe. Mit dieser Wanderung ist stets eine entgegengesetzte Wanderung von Wasser verbunden, d. h. es

verläuft die anodische Wanderung dieser Stoffe mit einer Kataphorese, die kathodische Wanderung der Kolloide mit einer Anaphorese des Wassers. Diese Tatsachen werden nach der Erfindung zur Reinigung bzw. Einengung wässriger Lösungen von Kolloiden derart benutzt, daß man die Lösungen unter Zusatz von Säuren oder Basen der Einwirkung des elektrischen Stromes zwischen Diaphragmen unterzieht. Man macht die Lösungen vor Anwendung des elektrischen Stromes elektrolytfrei, leitet die Lösung dann nach dem Mittelraum eines Dreizellenapparates und führt noch der Kolloidlösung eine Waschflüssigkeit unter Andauer der Elektrosmose hinzu.

Verfahren zur Darstellung von kolloidal löslichen Metallpyrophosphat-Kaseinverbindungen. Nr. 330 816. 14. 10. 1919. F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G., Basel. (17. 12. 1920.) — Man verwendet in der Therapie jetzt Verbindungen, welche neben Eiweiß Phosphorsäure und Metalle enthalten und welche in Alkali glatt sich lösen sollen, damit der alkalische Darmsaft diese Stoffe resorbieren kann. Die bisher bekannten Verfahren zur Darstellung solcher Metallpyrophosphatverbindungen sind noch mangelhaft. Nach vorliegender Erfindung wird Kasein, ohne vorher in Alkali gelöst zu werden, in eine Lösung von Alkali-pyrophosphat eingetragen und die Lösung mit Metallsalzen umgesetzt. Die erhaltenen kolloidlöslichen Metallpyrophosphat-Kaseinverbindungen eignen sich gut für Arzneizwecke.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Silber aus dünnen photographischen Emulsionen. Nr. 323 708. 19. 10. 1916. F. Forster Renwick, Brentwood, und Vincent Storr, Ilford, England. (31. 7. 1920.) — Man läßt die Emulsion bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen oder erniedrigt die Temperatur der frischen Emulsion z. B. auf 7° C und setzt dann ein Metallsalz, mit Ausnahme von Alkalimetallsalzen, hinzu. Das Metallsalz koaguliert die gelatinöse Masse und aus dem flockigen Niederschlag läßt sich das Silber wie aus starken Emulsionen gewinnen. Als Fällmittel dienen Eisenchlorid, Tonerdesalze, Kupfersulfat, auch Cersalze. — Nr. 329 051. 19. 10. 1916. Zusatz zum Patent Nr. 323 708. (9. 11. 1920.) — Der das Silber enthaltenden Emulsion setzt man zuerst eine Alaunlösung und dann Ammoniak oder zunächst eine Harzseife- oder Kaseinlösung und darauf Salzsäure hinzu. Es entsteht in der Emulsion ein flockiger Niederschlag, welcher das ausziehende Silber enthält.

Verfahren zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung. Nr. 323 836. 19. 12. 1919. Dr. Alexander Nathansohn, Dresden. (9. 8. 1920.) — Es ist bekannt, daß elektrisch leitende, metallische Stoffe, von wässrigen Lösungen umspült, unter der Wirkung lichtempfindlicher Stoffe durch Strahlen elektrisch geladen werden können. Die gleiche Erscheinung läßt sich, wie gefunden wurde, bei allen Körpern beliebiger Oberfläche erzielen, sogar wenn diese Stoffe elektrisch nicht leitend sind. Nach vorliegendem Verfahren wird eine Suspension des Stoffes in Gegenwart eines durch Licht chemisch oder physikalisch zu verändernden Stoffes der Einwirkung von Lichtstrahlen ausgesetzt. Hierdurch ist die Ladungswirkung erreicht und es erfolgt nun die Scheidung z. B. durch Sedimentierung unter Einwirkung von Magneten, Elektrosmose u. dgl.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 1 a, 25. M. 69 942. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. H. Weil u. M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn-horn, Berlin SW 11. **Schaumschwimmverfahren zur Aufbereitung von Erzen.** 5. 7. 20. V. St. Amerika 28. 1. 16. (30. 6. 21.)
- 6 d, 3. H. 75 639. Paul Hülsenberg, Wolfenbüttel. **Verfahren zur Klärung (Schönung) von Wein.** 26. 11. 18. (30. 6. 21.)
- 1 a, 25. M. 69 948. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. H. Weil, M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn-horn, Berlin SW 11. **Schaumschwimmverfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen.** 5. 7. 20. Australien 30. 7. 14. (2. 7. 21.)
- 1 a, 25. M. 72 743. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk. **Schwimmverfahren zur Gewinnung von Mineralen aus Gemischen mit Einschlagen, Zuleitung oder Entwicklung von Luft oder Gasen.** 28. 2. 21. (2. 7. 21.)
- 12 d, 25. H. 73 077. E. de Haën, Chemische Fabrik „List“ G. m. b. H., Seelze b. Hannover. **Verfahren zur Herstellung gerübrter oder undurchsichtiger Kolloidhäutchen für Filtrationszwecke.** 3. 11. 17. (2. 7. 21.)
- 12 n. S. 54 121. Ferdinand Sichel, Komm.-Ges., Hannover-Linden, u. Dr. Ernst Stern, Hannover, Warbüchenstraße 24. **Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen von Metall-oxyden und Metallen.** 1. 9. 20. (28. 7. 21.)

2. Erteilungen.

- 1 a, 25. 338 845. Kurt Schlitzberger, Goslar a. H. **Schaumschwimmverfahren.** 9. 11. 19. Sch. 56 675. (30. 6. 21.)
- 8 i, 5. 339 026. Dr. Adolf Welter, Crefeld-Rheinhafen. **Verfahren zur Herstellung von haltbaren, feinverteilten Fettlösungsmitteln enthaltenden Mischungen.** 18. 9. 18. W. 51 442. (30. 6. 21.)
- 1 a, 25. 340 358. Koxit-Gesellschaft m. b. H., Duisburg. **Schwimmverfahren und Vorrichtung zur Trennung leichter und schwerer Stoffe durch eine Flüssigkeit.** 10. 6. 16. A. 28 179. (4. 7. 21.)
- 8 i, 5. 340 751. Dr. Friedrich M. Mayrhofer, Berlin, Gneisenaustraße 69. **Verfahren zur Erzeugung von kolloiden Aluminiumhydroxyd liefernden Waschmitteln.** 28. 5. 19. M. 65 784. (18. 7. 21.)

Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- M. Adolf und Wo. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, III und IV.
- E. Fonrobert: Der Kautschuk im Jahre 1920. (Schluß.)
- A. Gutbier u. F. Flury: Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.
- P. P. v. Weimarn: Bemerkungen über Dispersion der Zellulose.
- A. v. Fischer: Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulose.
- R. Keller: Dielektrizitätskonstanten koll. Lösungen.
- L. Michaelis u. C. Timénez-Díaz: Der Ionensynergismus. I.
- J. Traube und P. Klein: Koll. Zustand schwerlös. Stoffe usw. in Wasser.
- P. Klein: Ueber Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.
- F.-V. v. Hahn: Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensionen.
- R. Auerbach: Ueber substantive Baumwollfärbung.
- A. Lottermoser u. R. Lehmann: Beiträge zur Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch kolloides MnO₂.
- P. H. Prausnitz: Elektrosmotische Versuche mit de Haën'schen Membranfiltern.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- K. Knoevenagel und Mitarbeiter: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge.
- N. Isgarischew: Ueber die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden.
- E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten in Trübrungen usw.
- H. P. Möller: Rhythmische Fällungserscheinungen in pflanzl. Zellmembranen.
- A. Kuhn: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organ. Säuren.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50. —

Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen

Von A. Gutbier (Stuttgart) und F. Flury (Würzburg).

(Eingegangen am 22. Juni 1921.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Vor 12 Jahren haben wir¹⁾ in die durch die interessanten Arbeiten von O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer²⁾ sowie von A. Lottermoser³⁾ hervorgerufene Diskussion über das Verhalten anorganischer Kolloide beim Gefrieren mit eingegriffen und als Ergebnis eigener Beobachtungen mitgeteilt, daß Koagulation beim Ausfrieren der von uns untersuchten Systeme um so vollständiger eintrat, je weitergehend das Kolloid durch Dialyse von Elektrolyten befreit wurde bzw. befreit werden konnte. Wir wiesen aber auch daraufhin, daß wir uns mit der Annahme A. Lottermoser's, „daß nicht die Größe der Temperaturenniedrigung von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Erscheinung des Ausfallens der Kolloide beim Ausfrieren ihrer Hydrosole, sondern das vollkommene Erstarren der Lösung zu einer kristallinen Eismasse“ nicht einverstanden erklären konnten, denn bei unseren Versuchen war die Flüssigkeit vollkommen zu einer Eismasse gefroren, und doch bildete sich beim Schmelzen des Eises das Hydrosol größtenteils zurück. Und schließlich machten wir darauf aufmerksam, daß diese Erscheinungen sich besonders gut bei dem verhältnismäßig sehr beständigen kolloiden Selen beobachten und verfolgen lassen.

Zu einer ausführlichen Publikation unserer Experimentaluntersuchungen, die bis in das Jahr 1902 zurückdatieren, mangelte es uns bisher leider an der nötigen Zeit. Im Anschluß an andere ähnliche Untersuchungen, über die später berichtet werden wird, hat der eine von uns sich in den Jahren 1911 bis 1914 in Gemeinschaft mit Fr. Heinrich, J. Huber und R. Emslander noch einmal sehr eingehend mit dem Studium des Verhaltens von kolloidem Selen beim Gefrieren beschäftigt, und so wollen wir nunmehr in dieser Abhandlung mit einer Zusammenstellung unserer verschiedenen Versuchsreihen beginnen.

A. Reindarstellung von Selendioxyd.

Das zu den Untersuchungen verwandte Selendioxyd wurde aus dem von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Selen so bereitet, daß man das möglichst fein gepulverte Material in mäßig verdünnte, angewärmte Salpetersäure eintrug, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstete und den Rückstand einige Male mit Wasser abdampfte. Man nahm das Dioxyd in Wasser auf, verdampfte das Filtrat zur Trockene und sublimierte den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten hatte. Aus der wässrigen Lösung des Sublimats fällte man nicht mehr als höchstens 85 % des Selen in der Siedehitze mittelst Hydrazoniumchlorids aus. Das schwarze Pulver wurde mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und abermals in Selendioxyd übergeführt, das man mehrere Male mit Wasser abdampfte, bis nahe zur Sublimation

¹⁾ A. Gutbier und F. Flury, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 4259 (1908).

²⁾ O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 3675 (1908).

³⁾ A. Lottermoser, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 3976 (1908).

erhitzte und darauf in wässriger Lösung mit frisch bereitetem, reinen Barytwasser⁴⁾ behandelte. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand dreimal nacheinander in kleinen Anteilen sublimiert.

So erhaltene Präparate stellen kleine schnee-weiße Nadeln dar und lassen sich im Exsikkator lange Zeit aufbewahren, ohne rot anzulaufen d. h. ohne Zersetzungserscheinungen aufzuweisen.

B. Erste Versuchsreihe.

Die zu den ersten orientierenden Versuchen benützten Lösungen von kolloidem Selen waren nach der Vorschrift von A. Gutbier⁵⁾ hergestellt worden. Wir gingen von 0,2prozentigen⁶⁾ wässrigen Lösungen von Selendioxyd aus, erwärmten sie entweder für sich oder nach dem Verdünnen mit bestimmten Mengen von Wasser auf 60° und versetzten sie dann tropfenweise mit abgemessenen Mengen von Hydrazinhydratlösung 1:2000⁷⁾. Die Reduktion tritt bekanntlich⁸⁾ mit ziemlich großer Geschwindigkeit ein, schreitet sehr schnell vorwärts und liefert bei ungestörtem Verlaufe eine zuerst gelbe, dann rotgelbe, endlich rote vollkommen klare Flüssigkeit.

⁴⁾ I. Thomsen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, 598 (1869).

⁵⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 106 (1902).

⁶⁾ Zur Gehaltsbestimmung der Selendioxydlösungen benutzten wir die Fällung mit Hydrazinhydrat. — A. Gutbier, G. Metzner und I. Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 291 (1904) — arbeiteten aber nicht, wie früher, mit rein wässrigen Flüssigkeiten, sondern in Gegenwart von etwas Salzsäure. Das bringt den Vorteil mit sich, daß die Bildung von kolloidem Selen vermieden wird und die Bestimmung daher in erheblich kürzerer Zeit erledigt ist. Wir verfahren so, daß wir eine bestimmte Menge der Selendioxydlösung mit verdünnter Salzsäure ansäuerten, im bedeckten Becherglase bis nahe zum Sieden erhitzten und jetzt vorsichtig 20prozentige Hydrazinhydratlösung im angemessenen Ueberschusse zufließen ließen. Die Reduktion tritt augenblicklich ein und führt, wenn man das Reaktionsgemisch ungefähr 1/2 Stunde auf dem Wasserbade stehen läßt und dann noch einmal aufkocht, zur vollständigen Koagulation des Selen und Klärung der Flüssigkeit. Man prüft auf vollständige Fällung, läßt erkalten, filtriert das Selen auf einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel, wäscht mit warmem Wasser aus und trocknet abermals bei 105°. Diese Arbeitsweise führt zu durchaus zufriedenstellenden Resultaten.

⁷⁾ Daß die verdünnten Hydrazinhydratlösungen immer frisch zu bereiten sind, geht besonders aus der Arbeit von A. Gutbier und K. Neundlinger, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 203 (1913), hervor.

⁸⁾ Vgl. A. Gutbier und Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. 4, 413 (1913).

In dieser Versuchsreihe ist auf die Reinheit der Durchsichtsfarben der Systeme der allergrößte Wert gelegt worden. A. Gutbier⁹⁾ hat schon in seiner ersten Mitteilung über kolloides Selen darauf hingewiesen, daß der Zerfall des reinen, d. h. in ungestörter Reaktion erhaltenen Hydrosols auf Zusatz von Elektrolytlösungen sich dadurch ankündigt, daß die ursprünglich rein rote Flüssigkeit im durchfallenden Lichte blautichig rot wird¹⁰⁾. Blautichig rote Systeme werden aber, wie in der Zwischenzeit mehrfach festgestellt worden ist¹¹⁾, verhältnismäßig oft beobachtet. Schon geringe Schwankungen der Temperatur und der Konzentration der Versuchsflüssigkeiten, selbst in oft kaum kontrollierbarer Art, genügen, um neben den gelben, rosafarbenen und roten Teilchen auch blaue, also grobdisperse zu erzeugen, die dann als Koagulationskeime wirken und den Zerfall des kolloiden Systems teils spontan, teils mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit herbeizuführen vermögen. Solche Systeme sind in dieser Versuchsreihe nicht benutzt worden.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen Flüssigkeiten enthalten normaler Weise überschüssige selenige Säure, von der sie durch Dialyse befreit wurden. Wir arbeiteten in dieser Versuchsreihe ausschließlich mit offenen Dialysatoren nach Th. Graham.

Versuch Nr. 1. 200 ccm SeO₂¹²⁾ wurden mit 35 ccm N₂H₄ reduziert. Nach Beendigung

⁹⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 106 (1902).

¹⁰⁾ A. Pochettino, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18, II, 544 (1909), fand auch bei dem durch Elektrosynthese hergestellten kolloiden Selen, wenn die Präparate längere Zeit standen, den Farbumschlag von Rot und Blau, und The Svedberg und N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 513 (1910), haben auf spektrophotometrischem Wege folgende eindeutige Resultate erhalten:

| Zusatz von HCl zum Selenol (tropfenweise) | Teilchengröße (im Ultramikroskop) | λ max. |
|---|-----------------------------------|----------------|
| 0 | 231 $\mu\mu$ | .58 μ |
| 4 | 239 „ | .60 „ |
| 8 | 258 „ | .62 „ |
| 20 | 285 „ | .68 „ |

Aus diesen und anderen Messungen zieht The Svedberg den sehr bemerkenswerten Schluß, daß die optischen Eigenschaften kolloider Lösungen nicht nur vom Material und Dispersitätsgrad der dispersen Phase abhängig sind, sondern auch von ihrer Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit.

¹¹⁾ Vgl. A. Gutbier und Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. 4, 413 (1913), und A. Gutbier und G. L. Weise †, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1374 (1919).

¹²⁾ Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, ist im folgenden ccm SeO₂ und ccm N₂H₄ als Abkürzung für ccm der 0,2 prozentigen Lösung von Selen-

der Reaktion wurde die Flüssigkeit unter laufendem Wasser abgekühlt und war dann in der Durchsicht rein rot. Wir pipettierten zweimal 10 ccm in Reagenzgläser¹³⁾ ab, ließen die einen 10 ccm zur vergleichenden Beobachtung bei Zimmertemperatur stehen und brachten die anderen in die aus Eis und Natriumchlorid bereitete Kältemischung¹⁴⁾. Beim Gefrierversuche wurde nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine homogene rosafarbige Eismasse erhalten, die, sogleich wieder aufgetaut, ein typisches und rückstandslos durch Filter laufendes Kolloid zurücklieferte. Die sekundäre Flüssigkeit war nur wenig heller als die Vergleichsprobe, aber recht empfindlich: sie war nach eintägigem Stehen über Nacht irreversibel koaguliert.

In der Zwischenzeit war der Rest der Flüssigkeit in den Dialysator eingegossen worden. Man wechselte das Außenwasser alle 6 Stunden und prüfte das Diffusat auf Anwesenheit von seleniger Säure durch Erhitzen mit Hydrazoniumsulfat¹⁵⁾.

Nach 24 Stunden war der Dialysatorinhalt noch unverändert. Das Außenwasser gab reichlich Reaktion auf selenige Säure. Die Probe von 10 ccm fror innerhalb 12 Minuten zu einer homogenen rosafarbenen Masse und gab beim sofortigen Auftauen abermals ein typisches Kolloid von gleicher Durchsichtsfarbe wie die Vergleichsprobe, aber von größerer Empfindlichkeit — es flockte schon am nächsten Tage irreversibel aus — zurück. — Nach weiteren 24 Stunden hatte der Dialysatorinhalt wenig rote Schlieren von Selen abgesetzt, die sich aber durch Umrühren mit dem Glasstabe so vollständig wieder zerteilen ließen, daß die herausgenommenen Proben rückstandslos filtrierten. Das Außenwasser gab immer noch deutlich die Selenreaktion. 10 ccm froren innerhalb 15 Minuten wiederum zu einer homogenen, rosafarbenen Masse ein, die zu einem bläustichig rotem, beim Filtrieren einen geringen Rückstand hinterlassenden und schon nach wenigen Stunden koagulierenden Kolloid auftaute. Die Vergleichsflüssigkeit war unverändert geblieben. — Nach 3 Tagen gab das

Diffusat nur noch eine ganz geringe Reaktion auf selenige Säure. Wieder hatte der Dialysatorinhalt etwas rotes Selen ausgeschieden, und wieder ließ sich dieser Bodensatz restlos zerteilen. 10 ccm gefroren innerhalb 20 Minuten zu einer homogenen bläulich-rosafarbenen Eismasse und tauten zu einer farblosen Flüssigkeit auf, unter der bläulich-rotes Selen lag. Dieser Bodensatz ließ sich von Wasser nicht mehr aufnehmen. An der Vergleichsflüssigkeit war keine Veränderung zu beobachten. — Nach 4 Tagen ließ sich im Außenwasser Selen nicht mehr nachweisen. Wieder hatte sich auf der Pergamentmembran rotes Selen abgeschieden, und immer noch waren die roten Schlieren durch Umrühren in der Flüssigkeit kolloid zerteilbar. Die rückstandslos filtrierende Probe fror in der Kältemischung innerhalb 15 Minuten zu einer homogenen, bläustichig rosafarbenen Masse ein und taute sofort wieder unter Abscheidung von irreversiblen Selen farblos auf. Abermals war die Vergleichsprobe unverändert geblieben. — Nach 5 Tagen hatte sich der Bodensatz im Dialysator deutlich erkennbar vermehrt und war durch Umrühren nicht mehr vollständig in der auffallend heller gewordenen Flüssigkeit zu zerteilen. Man filtrierte das Ganze, goß das Filtrat in einen neu hergerichteten Dialysator und untersuchten den Rückstand. Er war rein rot, erteilte Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Färbung und lieferte mit Wasser von $37-40^{\circ}$ ein sehr hell-rosafarbiges Kolloid von kurzer Lebensdauer. Die Gefrierprobe gab innerhalb 12 Minuten ein homogenes, bläuliches Eis, das unter Abscheidung bläulich-roter Flitterchen von irreversiblen Selen zu einer farblosen Flüssigkeit auftaute. An der Vergleichsprobe war keine Veränderung erkennbar. — Nach 6 Tagen war der Rest der Flüssigkeit im Dialysator vollständig koaguliert.

Versuch Nr. 2. 200 ccm SeO_2 waren mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 50 ccm N_2H_4 reduziert worden. Die hellrote Flüssigkeit dunkelte bei freiwilligem Erkalten noch etwas nach und wurde nach 5 Stunden in den Dialysator gegossen. Am nächsten Tage lieferte die Gefrierprobe innerhalb 11 Minuten ein homogenes, blaß rosafarbiges Eis, das zum typischen Kolloid wieder auftaute. Das sekundäre System vertrug Erwärmen im Wasserbade auf 60° , nahm aber beim darauffolgenden Erhitzen über freier Flamme in der Durchsicht schnell bläulichen Farbenton an und flockte beim Erkalten langsam und vollständig aus. — Nach

dioxyd und der Hydrazinhydratlösung 1:2000 gebraucht. Ebenso sind die später gewählten Abkürzungen zu verstehen.

¹³⁾ Alle zu den Untersuchungen benutzten Glasgefäße waren vorher mit strömendem Wasserdampf ausgiebig behandelt worden.

¹⁴⁾ In dieser Weise ist, falls nicht besondere Zusatzbemerkungen bei der Beschreibung der Versuche Anderes mitteilen, immer gearbeitet worden.

¹⁵⁾ Vgl. P. Jannasch und M. Müller, Ber. d. Deutsch. Ges. 31, 2388 (1898).

48 Stunden froren 10 ccm des Dialysatorinhalts in 15 Minuten zur gleich blaß rosafarbigem homogenen Masse ein. Sie gab ein sehr hellrotes Kolloid zurück, das beim Filtrieren fast die gesamte Menge des Suspensoids hinterließ. — Nach 3 Tagen flockte die gefrorene, immer wieder blaß-rosafarbige Probe beim sofortigen Wiederauftauen vollständig aus und lieferte eine wasserhelle Flüssigkeit. — Im Außenwasser war selenige Säure 5 Tage lang deutlich nachweisbar. Der Dialysatorinhalt erwies sich, als wir ihn am 6. Tage zu anderen Versuchen verwandten, immer noch als unverändert.

Versuch Nr. 3. 150 ccm SeO_2 wurden nach Zusatz von 75 ccm Wasser bei 60° mit 15 ccm N_2H_4 reduziert. Die hellrote Flüssigkeit wurde noch warm in den Dialysator gegossen und dunkelte darin etwas nach. Das Diffusat reagierte 4 Tage lang sicher nachweisbar mit Hydrazoniumsulfat auf selenige Säure. Am 5. Tage wurde die kolloide Lösung in eine ausgedämpfte, mit einem Wattebausch verschlossene Glasflasche übergefüllt und zu anderen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ihr letzter Rest, den wir am 12. Tage verarbeiteten, stellte noch immer die gleiche klare Flüssigkeit dar, die anfangs vorgelegen hatte. — Die Gefrierprobe des 1. Tages gab eine homogene, blaß-rosafarbige Eismasse. Sie taute, ohne daß eine Abscheidung nachweisbar war, zu einem sehr viel helleren sekundären Kolloid auf, das nach 3 Tagen koagulierte. — Am 2. Tage froren 10 ccm wiederum homogen und blaßrosa ein und gaben ein bläulich-rotes sekundäres System, das schon nach 24 Stunden zerfallen war. Am 3. Tage taute die gefrorene Probe unter Abscheidung eines irreversiblen Bodensatzes farblos auf.

Versuch Nr. 4. Dieser Versuch konnte mit einem so hervorragend beständigen Präparate von kolloidem Selen durchgeführt werden, wie wir es oft unter den Händen gehabt haben. 2000 ccm SeO_2 waren in langsam verlaufender Reduktion, während der die Temperatur von 60° bis auf 36° gesunken war, mit im Ganzen 125 ccm N_2H_4 behandelt worden. Man hatte das Reaktionsgemisch freiwillig weiter abkühlen lassen und zunächst nicht dialysiert, sondern in einer ausgedämpften, mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. — Am 6. Tage froren 10 ccm innerhalb 17 Minuten zu einer homogenen roten Eismasse ein, die zum typischen rückstandslos filtrierenden Kolloid wieder auftaute.

Das sekundäre System unterschied sich rein äußerlich in nichts von der Vergleichsprobe, war aber doch bedeutend empfindlicher geworden, als jene. Denn während das ursprüngliche System auch jetzt noch Erwärmen im Wasserbade auf 50° vertrug, war das sekundäre hierbei blaustichig rot geworden und 7 Stunden später irreversibel ausgeflockt. — Nach 7 Tagen wurden 1000 ccm der kolloiden Lösung in den Dialysator gegossen und bei sechsstündigem Wechsel des Außenwassers 15 Tage darin belassen. Der Rest der Flüssigkeit blieb in der Glasflasche bei Zimmertemperatur stehen und diente bei den weiteren Proben zum Vergleiche. — Schon nach 6 Minuten reagierte das Diffusat wahrnehmbar auf Hydrazoniumsulfat, und das erste abgegossene Außenwasser enthielt soviel selenige Säure, daß es beim Erhitzen mit dem Reduktionsmittel einen Niederschlag von Selen lieferte. Eine am Abend des gleichen Tages herausgenommene Probe von 10 ccm fror im Reagensglase in 11 Minuten zu einem homogenen roten Eis zusammen und gab beim Auftauen das typische, aber wieder sehr viel empfindlicher gewordene Kolloid zurück. Das sekundäre System war schon am nächsten Tage irreversibel koaguliert. — Auch am 9. Tage gab das Außenwasser noch reichlich Reaktion auf selenige Säure. Die Gefrierprobe führte in 16 Minuten zu einer bläulich-roten homogenen Eismasse, die unter Abscheidung eines geringen Bodensatzes zu einer blaustichig roten kolloiden Lösung von geringer Beständigkeit auftaute. Kurzes Erwärmen im Wasserbade auf 60° genügte, um die vollkommene Zerstörung des sekundären Systems herbeizuführen. — Bis zum 21. Tage, also 14 Tage lang, nachdem das System in den Dialysator übergefüllt worden war, konnten wir in dem Außenwasser Selen nachweisen. Der Inhalt des Dialysators veränderte sich nicht, und auch die Vergleichsflüssigkeit war beständig. Die Gefrierversuche ergaben folgendes. Am 10. Tage froren die 10 ccm im Reagenzglase zu einem bläulich-rosafarbigem Eis ein, das beim Auftauen unter vollständiger Koagulation eine farblose Flüssigkeit lieferte. Da sich bei diesem Versuche bedeutende Unterkühlungserscheinungen hatten beobachten lassen, wurde am 22. Tage nochmals eine Probe eingefroren. Innerhalb 14 Minuten entstand ein gleiches bläulich rosafarbiges Eis, und dieses taute abermals unter vollständiger Zersetzung farblos auf. In beiden Fällen waren die Abscheidungen Wasser von gewöhnlicher Temperatur gegenüber irreversibel. — Am 23. Tage wurde der

Dialysatorinhalt in eine ausgedämpfte Glasflasche umgegossen. Die Abscheidung eines roten, durch Umschütteln wieder vollkommen zerteilbaren Bodensatzes begann nach 37 Tagen. Dann wurde das Präparat zu anderen Versuchen benutzt. Die nicht dialysierte Vergleichsflüssigkeit hatte sich in der ganzen Zeit nicht getrübt, noch viel weniger war ein Bodensatz abgeschieden worden. Wir konnten an ihr nur die Erscheinungen der Zweischichtenbildung beobachten, die sich aber durch einfaches Umschütteln der kolloiden Lösung glatt wieder beheben ließ.

C. Zweite Versuchsreihe.

Bearbeitet von Fr. Heinrich.

Zu diesen Versuchen wurden die Lösungen von kolloidem Selen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf selenige Säure hergestellt.

Bekanntlich waren ältere Forscher, wie z. B. H. Rose¹⁶⁾, der Ansicht, daß die Reduktion von seleniger Säure durch wässrige Lösungen von Schwefeldioxyd sich nur in Gegenwart von Salzsäure vollziehen könnte. Indessen hat schon H. Schulze¹⁷⁾ gefunden, daß Reduktion zu elementarem Selen auch in rein wässrigen Flüssigkeiten stattfindet, vorausgesetzt, daß die beiden miteinander reagierenden Stoffe im Verhältnis von 1 SeO₂ : 2 SO₂ aufeinander wirken, und er hat festgestellt, daß die Reduktion unvollständig verläuft oder gar ausbleibt, wenn man sich von diesem Molverhältnis in der einen oder anderen Richtung entfernt. Die von A. Gutbier und Fr. Heinrich¹⁸⁾ mitgeteilten Untersuchungen über die Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure und die Reversibilität der dabei entstehenden dispersen Systeme haben zur Bestätigung der Angaben von H. Schulze geführt. Wir beobachteten die „maximale Reduktionswirkung“ — hierunter verstanden wir die stärkste Abscheidung von rotem Selen und die fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches — ebenfalls bei dem Molverhältnis 1 SeO₂ : 2 SO₂, stellten fest, daß es für den Eintritt und den Verlauf der Reaktion vollkommen gleichgültig ist, welche der beiden Komponenten anfänglich vorwaltet, und konnten nachweisen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Schwefeldioxyds abhängig ist.

Die Bereitung der kolloiden Selenlösungen erfolgte ausschließlich bei gewöhnlicher Temperatur. Nur wurde, den Zwecken der vorliegenden Untersuchung entsprechend, das Molverhältnis zwischen Selen- und Schwefeldioxyd zugunsten der Beständigkeit der kolloiden Systeme in einem der maximalen Reduktionswirkung ungünstigem Sinne verschoben. Um Systeme von möglichst verschiedenem Dispersitätsgrad erhalten und untersuchen zu können, wurden den Ausgangslösungen Konzentrationen gegeben, die sehr erheblich voneinander abwichen. Abgesehen davon, daß zu einzelnen Versuchen die Selendioxydlösungen vor dem Zusatz des Reduktionsmittels erst noch mit Wasser verdünnt wurden, haben wir in dieser Versuchsreihe mit folgenden Ausgangslösungen gearbeitet.

Die eine Lösung von Selendioxyd — weiterhin als SeO₂ I bezeichnet — war 11,12prozentig, und wenn wir mit ihr arbeiteten, benutzten wir eine 0,564prozentige, in der Folge SO₂ I genannte Schwefeldioxydlösung. Die andere Lösung — als SeO₂ II angeführt — enthielt im Kubikzentimeter nur 0,0139 g Selendioxyd, und bei Versuchen mit ihr diente als Reduktionsmittel eine im Kubikzentimeter 0,0154 g Schwefeldioxyd enthaltende Lösung — in der Folge als SO₂ II bezeichnet¹⁹⁾.

Man fügte das Reduktionsmittel in abgemessener Menge tropfenweise zu der Selendioxydlösung hinzu und benutzte in dieser Versuchsreihe nur dialysierte Systeme. Gearbeitet wurde hier bei sechsstündigem Wechsel des Außenwassers mit Pergamentpipierschläuchen.

Versuche Nr. 5 bis 7. Vermischt wurden

| Versuch Nr. | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------|----|------|----|
| Teile SeO ₂ I | 2 | 2 | 2 |
| Teile SO ₂ I | 40 | 45,5 | 45 |

Nach neunzehnstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur waren alle drei Flüssigkeiten in der Durchsicht klar rot, in der Aufsicht etwas trübe und hatten gleichmäßig ein wenig rotes Selen in Form von Schlieren an den Gefäßwandungen abgesetzt. Diese Abscheidungen waren, ganz wie früher²⁰⁾, ohne jeden Belang, denn sie ließen sich durch Auf-

¹⁶⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **113**, 472 (1861).

¹⁷⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [II] **32**, 390 (1885).

¹⁸⁾ A. Gutbier u. Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. **4**, 413 (1913).

¹⁹⁾ Die Schwefeldioxydlösungen wurden immer frisch und so bereitet, daß sie zunächst ungefähr molar waren und dann mit Wasser zu dem angegebenen, maßanalytisch kontrollierten Gehalte verdünnt wurden.

²⁰⁾ A. Gutbier u. Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. **4**, 413 (1913).

schütteln in dem System vollständig wieder zerteilen. Wir füllten den größten Teil der Flüssigkeiten in Dialysierschläuche und behielten den Rest als Vergleichsproben in mit Wattebausch verschlossenen Reagenzröhren zurück. Nach sechstägiger Dialyse wurden die Systeme aus den Schläuchen herausfiltriert und hinterließen dabei auf dem Papier nur unbedeutende Rückstände. Die Filtrate waren in der Aufsicht trübe und in der Durchsicht heller rot, als die Vergleichsproben, die während der 6 Tage rote Schlieren abgesondert hatten, beim Umschütteln aber wieder homogen wurden.

Je 10 ccm der Filtrate froren in der Kältemischung zu hellroten, homogenen Eismassen ein, die beim Auftauen Präparate von gleicher Durchsichtsfarbe lieferten. Wir ließen die sekundären Filtrate sogleich noch einmal gefrieren und hierauf 3 Stunden in der Kältemischung stehen. Das Eis war bei Nr. 5 und 7 hellrot und bei Nr. 6 hell-rotbraun und durchaus homogen. Während des Auftauens begannen die Systeme zu koagulieren und schieden einen roten Bodensatz aus, den man in Wasser von gewöhnlicher Temperatur vorübergehend zerteilen konnte.

Die Gefrierversuche wurden mit je 10 ccm der ursprünglichen Filtrate sogleich noch einmal angestellt und ergaben wiederum die bemerkenswerte Tatsache, daß das Eis nach dem zweiten Einfrieren und längerem Aufbewahren in der Kältemischung bei vollkommener Homogenität bedeutend heller geworden war, als nach dem ersten, nur kurzen Gefrieren. In diesem Falle wurde beobachtet, daß die Farbe des doppelt gefrorenen Präparats Nr. 6 orange war. — Die Vergleichsproben hatten sich während dieser Zeit nicht aufgehellt.

Versuch Nr. 8 und 9. Wir vermischten

| Versuch Nr. | 8 | 9 |
|------------------------|-----|-----|
| Teile SeO_2 I | 5,5 | 5,5 |
| Teile SO_2 I | 4,5 | 6,5 |

überließen die Flüssigkeiten zunächst 2 Tage sich selbst und unterwarfen sie dann einer sechstägigen Dialyse. Die Präparate filtrierten rückstandslos zu roten, in der Durchsicht klaren, in der Aufsicht schwach trüben Filtraten.

Je 10 ccm froren zu homogenem roten Eis ein und gaben bei sofortigem Wiederauftauen das ursprüngliche Kolloid zurück. Beim zweiten Gefrieren und dreistündigem Stehen in der Kältemischung war wiederum Aufhellung der Farbe nach hellrot, beinahe rosa zu beobachten. Wir stellten hier zum ersten Male fest, daß

die Eismassen nicht vollkommen homogen waren. Während des Auftauens koagulierten die Systeme langsam, aber vollständig. Der größte Teil des Bodensatzes war irreversibel, und nur eine geringe Menge davon ging mit frischem Wasser von Zimmertemperatur bei längerem Rühren kolloid in Lösung, lieferte aber nur blautichig rosafarbige Flüssigkeiten von sehr geringer Beständigkeit.

Versuch Nr. 11. Das Gemisch aus 10 Teilen SeO_2 I und 18,3 Teilen SO_2 I hielt sich bei sechstägiger Dialyse gut und gab ein in der Durchsicht schwach violettstichig hellrotes, in der Aufsicht trübes Filtrat, das dreistündiges Gefrieren vertrug. Das homogene rosafarbige Eis taute zu einem hellroten Kolloid auf. Die sekundäre Flüssigkeit sonderte nach wenigen Stunden rote, beim Umschütteln wieder restlos zerteilbare Schlieren ab, koagulierte aber über Nacht. Die Vergleichsflüssigkeit hatte sich nicht verändert.

Versuch Nr. 12 bis 17. Hier wurden

| Versuch Nr. | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|----------------------------|----|------|------|------|------|-------|
| Teile SeO_2 II | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Teile H_2O | 45 | 43,5 | 42,3 | 41,5 | 92,3 | 142,3 |
| Teile SO_2 II | 3 | 4,5 | 5,7 | 6,5 | 5,7 | 5,7 |

vermischt, zunächst 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann einer dreitägigen Dialyse unterworfen. Die nunmehr den Schläuchen entnommenen Proben waren alle nahezu gleichartig rosa und sowohl in der Durchsicht als auch in der Aufsicht klar. Wir ließen sie in der Winterkälte bei -8° einfrieren und in diesem Zustande $3\frac{1}{2}$ Stunden an der Luft stehen. Als dann die homogenen rosafarbenen Eismassen im Zimmer langsam auftauten, entstanden wieder die typischen Dispersoide, von denen wir ausgegangen waren. Daß die Systeme aber an Empfindlichkeit zugenommen hatten, bewies ihr Verhalten beim Erwärmen: sie vertrugen höhere Temperatur im Gegensatz zu den Vergleichsproben nicht mehr. — Der Rest der sechs kolloiden Lösungen war noch weitere 4 Tage dialysiert worden. Dann entnahm man neue Proben zu Gefrierversuchen und ließ die in der Aufsicht jetzt schwach trüben Lösungen bei -8° bis -10° einfrieren und im Ganzen 24 Stunden lang in der Winterluft gefroren stehen. Die Eismassen waren homogen, aber trüber als die ersten. Die Farbe des Eises war bei Nr. 12, 15 und 17 rosa, bei den übrigen hellrosa. Nach dem Auftauen lagen wieder echte Kolloide vor, von gleicher Farbe wie die Vergleichsproben, rück-

standslos filtrierend, aber gegen Erwärmen so empfindlich, daß kurzes Verweilen im Wasserbade genügte, um die Systeme vollkommen zu zerstören. — Die übrig gebliebenen Flüssigkeiten wurden noch 21 Tage lang dialysiert. Dann waren die Präparate Nr. 12, 13, 14 und 16 irreversibel ausgeflockt, die anderen in der Durchsicht bläulich rot geworden.

Versuch Nr. 18. Das Gemenge von 12 Teilen SeO_2 II und 38 Teilen SO_2 II wurde 24 Stunden sich selbst überlassen und dann 3 Tage lang dialysiert. Nach dieser Zeit wurde eine Probe herausgenommen. Sie hinterließ beim Filtrieren einen geringen roten Rückstand und lieferte ein in der Durchsicht dunkelrotes, in der Aufsicht etwas trübes Filtrat, von dem wir 10 ccm in der Kältemischung einfrieren ließen. Das homogene hellrote Eis blieb $3\frac{1}{2}$ Stunden in der Kältemischung stehen und taute zu einer stark getrübten rosafarbenen kolloiden Lösung wieder auf. Am Boden des Reagenzglases lag etwas rotes irreversibles Selen. Das sekundäre System hatte an Beständigkeit eingebüßt und war nach 20 Stunden vollkommen zerstört. — Eine neue Probe wurde nach weiterer viertägiger Dialyse unternommen, filtriert und in der Winterluft eingefroren. Das homogene rote Eis taute zu einer schön roten kolloiden Lösung auf, die beim Filtrieren eine geringe Menge von rotem irreversiblen Selen zurückließ. Das Filtrat war heller als die Vergleichsprobe und auch weit empfindlicher, denn es koagulierte beim Erwärmen im Wasserbade schon bei einer Temperatur, bei der die Vergleichsflüssigkeit noch absolut unverändert war.

D. Dritte Versuchsreihe.

Bearbeitet von Fr. Heinrich.

Der Vergleich der Ergebnisse der ersten und zweiten Versuchsreihe ergab, daß bei der Empfindlichkeit der kolloiden Systeme gegen Kälte das Reduktionsmittel, dessen man sich zur Bereitung der Flüssigkeiten bedient, eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Die mit Hilfe von Hydrazinhydrat erhaltenen und dialysierten Präparate von kolloidem Selen erwiesen sich gegen Kälte als weit empfindlicher, als die mit Schwefeldioxyd bereiteten und dann ebenfalls dialysierten. Dieser Einfluß des Reduktionsmittels wurde auch wieder erkannt, als wir kolloides Selen mit Hilfe von Hydrazin-

hydrat und des von uns früher²¹⁾ auch schon verwandten Hydrazoniumchlorids und primären Ammoniumsulfits hergestellten und undialysiert auf sein Verhalten beim Gefrieren untersuchten.

Versuch Nr. 21. Aus 7,2 Teilen SeO_2 II, 92,8 Teilen H_2O und 10 Teilen N_2H_4 1:1000 wurde bei 60° kolloides Selen bereitet. Die Flüssigkeit war nach 1 Minute hell-rotgelb, nach 5 Minuten hellrot. Als jetzt eine Probe von 10 ccm herausgenommen und im Reagenzglas in die Kältemischung eingestellt wurde, bildete sich ein homogenes, sehr hell-rosafarbiges Eis, das, sogleich wieder aufgetaut, das ursprüngliche hellrote Kolloid mit allen seinen typischen Eigenschaften zurücklieferte. Die sekundäre Flüssigkeit lief rückstandslos durchs Filter und veränderte sich auch nicht, als sie nun noch 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stand.

Der Rest des Reaktionsgemisches war nach 10 Minuten rein rot, nach 24 Stunden während der freiwillig erfolgenden Abkühlung hellbläulich dunkelrot geworden und filtrierte noch immer ohne Rückstand. Eine nach 24 Stunden erneut entnommene Probe von 10 ccm fror im Reagenzglas in der Kältemischung zu einem schwach rosafarbigem Eis ein. Wir ließen die Masse sofort wieder auftauen und gewannen eine etwas heller rote kolloide Lösung zurück, da ein Teil des Dispersoids irreversibel ausgeflockt war. Das Filtrat konnte noch $2\frac{1}{2}$ Tage lang bei Zimmertemperatur ohne Veränderung aufgehoben werden, war dann aber plötzlich koaguliert.

Versuch Nr. 22. Man reduzierte ein Gemisch von 15 Teilen SeO_2 II und 85 Teilen H_2O bei 60° mit 10 Teilen N_2H_4 1:1000. Die Flüssigkeit war schon nach 3 Minuten rot und wurde nunmehr unter laufendem Wasser schnell abgekühlt. Man entnahm zu gleicher Zeit 3 Proben von je 10 ccm zu Gefrierversuchen, brachte sie in Reagenzröhren in die Kältemischung ein und stellte fest, daß sie innerhalb 15 Minuten völlig zusammengefroren waren.

a) Die erste Probe stellte homogenes rotes Eis dar und wurde sogleich wieder aufgetaut. Die Flüssigkeit, die wir erhielten, stimmte mit dem ursprünglichen Kolloid überein, hatte aber gesteigerte Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung angenommen. Kurzes Erwärmen im Wasserbade auf 60° genügte, um vollständige irreversible Koagulation herbeizuführen, während

²¹⁾ A. Gutbier u. Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. 4, 413 (1913).

die Vergleichsprobe dadurch nicht verändert wurde.

b) Die zweite Probe war 3 Stunden lang gefroren in der Kältemischung gestanden und bildete ebenfalls ein homogenes hellrotes Eis. Als es auftaute, entstand eine schwach bläulich hellrote Flüssigkeit, und ein Teil der dispersen Phase flockte aus. Das Filtrat war bei gewöhnlicher Temperatur noch 16 Stunden lang haltbar und ging dann langsam zugrunde.

c) Die dritte Probe war in der Kältemischung 6 Stunden lang gefroren gehalten worden und stellte inhomogenes, rosafarbiges, mit dunkelroten Flocken durchsetztes Eis dar. Die Flüssigkeit, die beim Auftauen entstand, war schwach rosa, da der größte Teil des Kolloids ausgeschieden wurde. Als man den Bodensatz durch Filtrieren entfernen wollte, erhielt man ein farbloses Filtrat.

Versuch Nr. 24. Zu diesem und den drei folgenden Versuchen wurde als Reduktionsmittel Hydrazoniumchlorid in 1,31prozentiger Lösung benutzt.

Gemischt wurden 2 Teile $\text{Se O}_2 \text{ II}$ und 8 Teile $\text{N}_2 \text{ H}_6 \text{ Cl}_2$. Die Flüssigkeit war nach

5 Minuten rotgelb, nach 10 Minuten rot, nach $\frac{1}{2}$ Stunde dunkelrot. Als man jetzt 10 ccm in ein Reagenzglas abpipettierte und in die Kältemischung einstellte, waren sie schon nach 8 Minuten, ohne gefroren zu sein, unter Abscheidung von rotem Selen in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Mehrmalige Wiederholung des Versuchs mit neuen Proben führte immer wieder zu dem Ergebnis, daß das Kolloid vollständig koagulierte, ehe es zum Gefrieren gekommen war.

Versuch Nr. 25 bis 27. Infolgedessen wurde bei den folgenden drei Versuchen in größeren Verdünnungen gearbeitet. Wir vermischten

| Versuch Nr. | 25 | 26 | 27 |
|---|----|----|----|
| Teile $\text{Se O}_2 \text{ II}$ | 2 | 2 | 2 |
| Teile $\text{H}_2 \text{ O}$ | 2 | 4 | 6 |
| Teile $\text{N}_2 \text{ H}_6 \text{ Cl}_2$ | 6 | 4 | 2 |

und verarbeiteten die ersten Proben nach 40 Minuten. Innerhalb dieser Zeit waren an den Gemischen folgende Farbenänderungen festgestellt worden:

| Präparat Nr. | nach 5 Minuten | nach 10 Minuten | nach 25 Minuten | nach 35 Minuten |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 25 | rotgelb | rot | dunkelrot | dunkelrot |
| 26 | hell-rotgelb | hellrot | rot | rot |
| 27 | schwach-rotgelb | rosa | rosa | rosa |

Ein Gefrierversuch konnte aber auch unter diesen Konzentrationsbedingungen nicht durchgeführt werden, denn bei allen Versuchen gingen die Systeme schon vor der Bildung von Eis vollständig zugrunde.

Versuch Nr. 30 bis 33. Die hier untersuchten Systeme wurden durch Einwirkung einer 8,94prozentigen Lösung von primärem Ammoniumsulfid auf eine, in der Folge als $\text{Se O}_2 \text{ III}$ bezeichnete, 1,11prozentige Selen-dioxydlösung bereitet. Vermischt wurden

| Versuch Nr. | 30 | 31 | 32 | 33 |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Teile $\text{Se O}_2 \text{ III}$ | 5,5 | 5,0 | 4,5 | 4,0 |
| Teile $(\text{NH}_4) \text{ HSO}_3$ | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |

und in Proben von je 10 ccm in Reagenzgläsern bei -10° an die Luft gebracht. 47 Stunden lang wurden die Gefrierversuche mit den folgenden Ergebnissen studiert.

a) Nach Verlauf von 5 Minuten waren alle Proben noch flüssig. Präparat Nr. 30 und 33 waren noch farblos, die übrigen hellgrün.

b) Nach 25 Minuten waren alle Präparate eingefroren, Nr. 30 und 33 zu farblosem, Nr. 31 zu intensiv grünem, Nr. 32 zu hellgrünem Eis.

c) Nach 50 Minuten war das gefrorene Präparat sehr schwach rosafarbig, Nr. 31 hell-gelbrot, Nr. 32 hellgrün geworden. Die Probe Nr. 33 war farblos geblieben.

d) Nach 80 Minuten war Präparat Nr. 30 hellrosa, Nr. 31 am oberen und unteren Rande hellrot und in der Mitte gelblich, Nr. 32 im Kerne grünlich, sonst farblos, und Nr. 33 sehr schwach rosa.

e) Nach $5\frac{3}{4}$ Stunden beobachteten wir, daß die gefrorenen Proben Nr. 30 und 31 hellrot geworden waren und in unregelmäßiger Verteilung, besonders am Boden des Eises, tiefrotes Selen angehäuft hatten. Präparat Nr. 32 wies oben einen intensiv roten Ring, sonst grünlich-gelbe Farbe auf, und Präparat Nr. 33 war wieder farblos geworden.

f) Nach 23 Stunden war bei dem Eis von Versuch Nr. 32 und 33 immer noch das Gleiche wahrzunehmen, bei den anderen Proben da-

gegen festzustellen, daß sich am oberen Teile der gefrorenen Massen ein roter Ring von ausgeschiedenem Selen gebildet hatte, und daß das zunächst unregelmäßig verteilt gewesene Selen mehr nach dem Boden zusammengeschoben war, so daß der mittlere Teil des Eises verblaßt erschien.

g) Nach 28 Stunden war das Bild im allgemeinen noch gleich. Wir konnten an der Hand von photographischen Aufnahmen nur feststellen, daß die roten Flocken bei Präparat Nr. 31 sich noch vermehrt hatten. Ebenso war deutlich erkennbar, daß der rote Ring, der sich an der Oberfläche des Eises bei Probe Nr. 32 ausgebildet hatte, sich nach unten zu ausbreitete.

Als nach 47 Stunden keine weiteren Veränderungen nachweisbar waren, nahmen wir alle Proben in das Arbeitszimmer und ließen sie langsam auftauen. Am nächsten Morgen lagen vor:

bei Versuch Nr. 30: eine grünstichig gelbe Flüssigkeit mit reichlicher Abscheidung von

| Versuch Nr. | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 |
|----------------------------|----|----|----|----|-----|-----|----|-----|----|
| Teile SeO_2 I | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Teile H_2O | 7 | 5 | 4 | 3 | 2,5 | 2,3 | 2 | 1,5 | — |
| Teile SO_2 I | 1 | 3 | 4 | 5 | 5,5 | 5,7 | 6 | 6,5 | 8 |

und beobachteten, daß die Reaktionsgemische folgende Durchsichtsfarben²²⁾ annahmen.

| Präparat Nr. | nach $\frac{1}{4}$ Stunde | nach $\frac{1}{2}$ Stunde | nach $\frac{3}{4}$ Stunden |
|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 39 | farblos | farblos | farblos |
| 40 | schwach-hellgelb | schwach-hellgelb | gelb |
| 41 | gelb | rotgelb | ockergelb |
| 42 | hell-rotgelb | hell-rotbraun | rot |
| 43 | rotgelb | bräunlich-rot | rot |
| 44 | rotgelb ²³⁾ | bräunlich-rot | rotbraun |
| 45 | rotgelb | bräunlich-rot | hellbraun |
| 46 | gelb ²⁴⁾ | bräunlich-rosa | hellbraun |
| 47 | hellgelb | hellgelb | gelb |

Proben der so entstandenen kolloiden Lösungen filtrierten nach $\frac{3}{4}$ Stunden ohne nennenswerten Rückstand.

Wir versuchten zunächst, je 10 ccm der Präparate Nr. 43, 44 und 45 bei -5° bis -8° an der Luft einfrieren zu lassen, fanden jedoch, daß diese Systeme starke Unterkühlung ver-

rotem, irreversiblen Selen am Boden und an den Wandungen des Reagenzglases;

bei Versuch Nr. 31: eine gelbstichig grüne Flüssigkeit mit reichlicher Abscheidung von rotem, irreversiblen Selen als Bodensatz;

bei Versuch Nr. 32: eine hellgrünstichig gelbrote Flüssigkeit mit geringer Abscheidung von rotem, irreversiblen Selen am Boden;

bei Versuch Nr. 33: eine farblose Flüssigkeit über reichlichem Bodensatz von rotem, irreversiblen Selen.

E. Vierte Versuchsreihe.

Bearbeitet von Fr. Heinrich.

Die Ergebnisse der dritten Versuchsreihe gaben die Veranlassung, undialysierte Systeme von kolloidem Selen, das durch Reduktion von seleniger Säurer mittelst Schwefeldioxyd bereitet worden war, auf ihr Verhalten beim Gefrieren zu untersuchen.

Versuche Nr. 39 bis 47. Wir vermischten:

trugen, ohne sich in Eis zu verwandeln, und daß sie beim längeren Stehen in der Winterkälte ausflockten, bevor sie gefroren waren. Und fast ganz die gleichen Beobachtungen wurden an den übrigen Präparaten gemacht, von denen wir nach $1\frac{1}{2}$ Stunden ebenfalls je 10 ccm in Reagenzgläsern zum Gefrieren an die Luft stellten. Die Farben dieser Flüssigkeiten hatten sich wie folgt vertieft:

| Präparat Nr. | nach 1 Stunde | nach $1\frac{1}{4}$ Stunden | nach $1\frac{1}{2}$ Stunden |
|--------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 39 | farblos | farblos | farblos |
| 40 | gelb | gelb | gelb |
| 41 | rotgelb | rotgelb | rotgelb |
| 42 | rot | rot | rot |
| 46 | hell-rotbraun | rotbraun | rot |
| 47 | gelb | ockergelb | rosa |

Auch diese Präparate vertrugen starke Unterkühlungen, und, wenn sie gefroren, tauten die farblosen oder nur ganz schwach farbigen Eismassen zu Flüssigkeiten auf, deren Durchsichtsfarbe deutlich dunkler war, als diejenige der Vergleichsproben. Ziemlich große Empfindlichkeit gegen verhältnismäßig nur geringe Tem-

²²⁾ Vgl. A. Gutbier u. Fr. Heinrich, Kolloidchem. Beih. 4, 413 (1913).

²³⁾ Bei diesem Präparate wurde die tiefste Farbe festgestellt.

²⁴⁾ Farbe wie bei Präparat Nr. 41.

peraturerhöhungen war allen Systemen, die längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt gewesen waren, eigen.

Da die stärkere Selendioxydlösung I in diesem Falle nicht geeignet erschien, eindeutige Ergebnisse zu liefern, sind die weiter folgenden Versuche mit der zweiten Lösung der selenigen Säure angestellt worden.

Versuche Nr. 48 bis 53. Hierzu wurden Reaktionsgemische bereitet von:

| Versuch Nr. | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 |
|----------------------------|----|------|------|------|------|-------|
| Teile SeO_2 II | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Teile H_2O | 45 | 43,5 | 42,3 | 41,5 | 92,3 | 142,3 |
| Teile SO_2 II | 3 | 4,5 | 5,7 | 6,5 | 5,7 | 5,7 |

und vorläufig sich selbst überlassen. Es dauerte 18 Stunden, bis die Reduktion soweit fortgeschritten war, daß Gefrierversuche angestellt werden konnten. Nachdem die Flüssigkeiten in den ersten 20 Minuten überhaupt keine Farbenveränderung erlitten hatten, waren sie:

| Präparat Nr. | nach 25 Minuten | nach 40 Minuten | nach 65 Minuten | nach 80 Minuten | nach 18 Stunden |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 48 | farblos | farblos | schwach-hellgelb | schwach-hellgelb | hellgelb |
| 49 | farblos | schwach-hellgelb | schwachgelb | schwachgelb | gelb |
| 50 | schwach-hellgelb | hellgelb | gelb | gelb | orangegelb |
| 51 | schwach-hellgelb | hellgelb | hellgelb | hellgelb | orange |
| 52 | farblos | farblos | farblos | farblos | hellgelb |
| 53 | farblos | farblos | farblos | farblos | schwachgelb |

Nach 19 Stunden wurden von jeder Flüssigkeit 10 ccm in Reagenzgläser abpipettiert und in die Kältemischung eingestellt. Nach durchschnittlich 15 Minuten waren alle Proben zu homogenen Eismassen eingefroren, die farblos erschienen und sogleich zu den typischen schwach farbigen Kolloiden wieder auftauten. An Präparat Nr. 51 konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Durchschnittsfarbe des sekundären Systems etwas dunkler geworden war, als die des primären, das in der Zwischenzeit weiter bei Zimmertemperatur gestanden hatte.

Nach 42 Stunden hatte sich die Farbe der Flüssigkeiten noch weiter vertieft. Es waren:

| Präparat Nr. | nach $26\frac{1}{2}$ Stunden | nach 42 Stunden |
|--------------|------------------------------|-----------------|
| 48 | gelb | gelb |
| 49 | rotgelb | rotgelb |
| 50 | hellrot | hellrot |
| 51 | rot | rot |
| 52 | rötlich-gelb | rötlich-gelb |
| 53 | gelb | orange |

geworden und immer noch rückstandslos filtrierbar. Bei nunmehr erfolgreichem Einfrieren von je 10 ccm bei -8° an der Luft wurden auch jetzt nahezu farblose homogene Eismassen erhalten. Als sie nach 5 Stunden im Zimmer langsam auftauten, lieferten sie klare Kolloide zurück. Die Durchsichtsfarbe der sekundären Systeme war im allgemeinen etwas dunkler, als die der bei gewöhnlicher Temperatur aufgehobenen Vergleichsproben.

Versuch Nr. 54. Das Gemisch von 12 Teilen SeO_2 II und 38 Teilen SO_2 II war nach 1 Minute grünlich-gelb, nach 6 Minuten dunkelgelb, nach 10 Minuten hell-rotbraun und nach 35 Minuten bräunlich-rot in der Durchsicht und etwas trübe in der Aufsicht. Eine jetzt herausgenommene Probe hinterließ beim Gefrieren einen geringen Rückstand und fror in der Kältemischung innerhalb 15 Minuten zu einer homogenen hellbraunen Eismasse zusammen. Als diese nach 3 Stunden bei Zimmertemperatur langsam auftaute, entstand unter Abscheidung von wenig rotem, irreversiblen Selen eine intensiv gelbe Flüssigkeit mit allen typischen Eigenschaften eines Kolloids. Die bei gewöhnlicher Temperatur aufgehobene Vergleichsprobe war inzwischen dunkel-rotgelb geworden. Der Rest des Reaktionsgemisches erschien nach 8 Stunden rein rot in der Durchsicht, trübe in der Aufsicht und hatte etwas rotes Selen ausgeschieden, dessen Menge sich langsam vermehrte. Als nach 24 Stunden filtriert wurde, erhielten wir ein hell-rotbraunes Filtrat. Von diesem froren 10 ccm in der Winterkälte an der Luft zu einer nicht ganz homogenen Masse ein. Das Eis war in der Hauptsache rosa, an einzelnen Stellen aber auch rotbraun und taute, als wir es nach 6 Stunden ins Zimmer brachten, unter Abscheidung eines geringen bläulich-roten Bodensatzes zu einem in der Durchsicht rotgelben, in der Aufsicht trüben Hydrosol auf. Die Vergleichsflüssigkeit war hell-rotbraun geblieben.

Versuche Nr. 55 bis 63. Vermischt wurden:

| Versuch Nr. | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 |
|----------------------------|-----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|
| Teile Se O ₂ II | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Teile H ₂ O | 3,5 | 3 | 2 | 1 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | — |
| Teile SO ₂ II | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 3,2 | 3,4 | 3,6 | 3,8 | 4 |

Die Reduktion setzte bei den meisten Präparaten schon in den ersten 10 Minuten ein. Wir beobachteten folgende Farben in der Durchsicht:

| Präparat Nr. | nach 10 Minuten | nach 20 Minuten | nach 30 Minuten | nach 40 Minuten |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 55 | farblos | farblos | farblos | farblos |
| 56 | farblos | hellgelb | hellgelb | hellgelb |
| 57 | hellgelb | gelb | rotgelb | rotgelb |
| 58 | gelb | hell-rotbraun | rotbraun | rotbraun |
| 59 | gelb | hell-rotbraun | rotbraun | rotbraun |
| 60 | gelb | hell-rotbraun | rot | rot |
| 61 | gelb | hell-rotbraun | hell-rotbraun | hellrot |
| 62 | gelb | hell-rotbraun | rotbraun | rot |
| 63 | gelb | hell-rotbraun | rötlich-gelb | hellrot |

Nach 45 Minuten wurden je 10 ccm in Reagenzgläser abpipettiert, an der Luft bei -10° eingefroren und 70 Stunden im gefrorenen Zustande belassen. Wir hatten schon bei der Kontrolle des Gefrierprozesses bemerkt, daß einzelne Präparate bereits beim Einfrieren inhomogene Eismassen bildeten, und daß diese unten an der Rundung der Reagenzgläser und oben am Rande der Eisschicht tiefer farbig waren. Als die gefrorenen Proben nach 70 Stunden näher untersucht wurden, mußten

wir erkennen, daß sie alle ungleichmäßig geworden waren. Präparat Nr. 55 war unten und oben rot, sonst rosa. Präparat Nr. 56 war hellrot, oben und unten intensiv rot. Die übrigen waren alle rot und wiesen durch die ganze Masse verteilt dunkelrote Flocken auf. Am oberen Rande ein intensiv roter Ring und an der unteren Rundung stärkere Abscheidung von dunkelrotem Selen waren in ausgeprägtem Maße vorhanden.

Nach 95 Stunden wurden die Proben bei Zimmertemperatur langsam aufgetaut. Hierbei erwies sich, daß, mit Ausnahme der Präparate Nr. 58 und 59 alle Systeme vollständig und irreversibel zerstört waren und über rotem bzw. bläulich-rotem Bodensatz farblose Flüssigkeiten lieferten. Die beiden Eisproben Nr. 58 und 59 tauten zu schwach farbigen Kolloiden auf, die beim Filtrieren unter Hinterlassung von viel Selen hell-rosafarbige Filtrate gaben. Am nächsten Morgen fand man auch diese quantitativ ausgeflockt.

Versuche Nr. 64 bis 72. Da es notwendig erschien, die letzten Versuche mit noch stärker verdünnten Systemen zu wiederholen, wurden gemischt:

| Versuch Nr. | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 |
|----------------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|
| Teile Se O ₂ II | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Teile H ₂ O | 8 | 7 | 6 | 5,8 | 5,5 | 5 | 4 | 3 | 1 |
| Teile SO ₂ II | 1 | 2 | 3 | 3,2 | 3,5 | 4 | 5 | 6 | 8 |

Die Reduktion ging entsprechend der Verdünnung der Gemische langsamer vor sich

als bei den vorigen Versuchen und führte zu folgenden Farbenerscheinungen:

| Präparat Nr. | nach 20 Minuten | nach 30 Minuten | nach 40 Minuten |
|--------------|------------------|-----------------|-------------------------|
| 64 | farblos | farblos | farblos |
| 65 | farblos | farblos | farblos |
| 66 | farblos | grünlich-gelb | grünstichig rosa |
| 67 | schwach-hellgelb | grünlich-gelb | grünstichig rötlichgelb |
| 68 | schwach-hellgelb | grünlich-gelb | grünstichig rotgelb |
| 69 | schwach-hellgelb | farblos | grünlich-gelb |
| 70 | schwach-hellgelb | farblos | grünlich-gelb |
| 71 | farblos | farblos | farblos |
| 72 | farblos | farblos | farblos |

Die Proben wurden wiederum 70 Stunden im gefrorenen Zustande belassen. Im allgemeinen konnte das gleiche Verhalten wie bei den vorhergehenden Versuchen festgestellt werden, nur waren die Farben der Eismassen selbstverständlich weniger intensiv. Das gefrorene Präparat Nr. 64 war hellrot und oben

und unten rot. Die Proben Nr. 65 bis 69 waren rot, mit dunkler roten Flocken ungleichmäßig durchsetzt und oben und unten dunkler rot. Das Präparat Nr. 70 glich dem vom Versuch Nr. 64 vollkommen, während Präparat Nr. 71 hellrosa war und nur an dem unteren Rande Farbvertiefung aufwies. Das Eis vom

Versuch Nr. 72 endlich zeigte nur einen schwach rosafarbenen Schimmer und am oberen Rande einen schwach roten Ring.

Als die Eismassen nach 95 Stunden wieder auftauten, ließen sie alle gleichmäßig einen starken Bodensatz zurück. Die überstehenden rosafarbenen Flüssigkeiten, durch Filter abgegossen, waren am nächsten Tage quantitativ und irreversibel zerstört.

Versuch Nr. 74. Als man 1 Teil SeO_2 II mit 5 Teilen SO_2 II versetzte und nun das Gemisch sogleich bei -10° an die Winterluft brachte, war es nach 3 Minuten grünstichig hellgelb und noch flüssig, nach 15 Minuten gefroren, nach $\frac{1}{2}$ Stunde hell-gelbgrün. Nach 55 Minuten wurde die Eismasse allmählich inhomogen: an ihrem oberen Rande bildete sich ein hell-rotbrauner Ring, der sich sehr langsam verbreiterte, und dessen Farbe sich mit der Zeit immer mehr vertiefte. Das Eis war nach 68 Minuten gelblich-rosa, nach 105 Minuten hellrötlich und nach 130 Minuten hellrot geworden. Nach $6\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich die untere Rundung der gefrorenen Masse mit rotem Selen angefüllt, das sich weiter vermehrte, während die Farbe der Eismasse selbst immer mehr verblaßte. Nach 55 Stunden war das gefrorene Präparat unten intensiv rot, in der Mitte fast farblos und oben dunkel-rotbraun.

Als man die Probe nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur allmählich auftauen ließ, wurde über einem starken roten Bodensatz eine farblose Flüssigkeit erhalten. Die Abscheidung ließ sich nur vorübergehend zu einem roten, ziemlich groben dispersen System wieder aufschütteln.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Versuche der ersten Reihe ergeben, daß bei kolloiden, durch Reduktion von seleniger Säure mit verdünntem Hydrazinhydrat bei 60° erhaltenen Selenlösungen von reiner Durchsichtsfarbe durch Gefrieren um so vollständiger Zerstörung des kolloiden Zustandes bewirkt wird, je weitergehend das System durch Dialyse vom Elektrolyten befreit wird. Ein Beweis für die von A. Lottermoser geäußerte Annahme, „daß nicht die Größe der Temperaturenniedrigung von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Erscheinung des Ausfallens der Kolloide beim Ausfrieren ihrer Hydrosole, sondern das vollkommene Erstarren der Lösung zu einer kristallinen Eismasse“ ließ sich nicht erbringen, denn bei unseren Versuchen waren die Flüssigkeiten vollkommen gefroren, und doch bildete sich beim Schmelzen des Eises das disperse System größtenteils zurück.

2. In der zweiten Reihe lehren die Versuchsergebnisse, daß die durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf selenige Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen und dialysierten Lösungen von kolloidem Selen bei nicht zu langem Verweilen im gefrorenen Zustande typische Kolloide beim Auftauen zurückliefern. Bei mehrmaligem und beim länger andauernden Gefrieren erleiden die Systeme eine Aufhellung der Durchsichtsfarbe, büßen an Beständigkeit ein und erweisen sich namentlich gegen Temperaturerhöhung als sehr empfindlich. Die Versuche dieser Reihe lehren aber auch im Vergleiche mit denen der ersten Reihe, daß bei der Empfindlichkeit des kolloiden Selen gegen Kälte das Reduktionsmittel, das zur Bereitung der Kolloide dient, und auch die Temperatur, bei der die Herstellung der Hydrosole erfolgt, eine bedeutende Rolle spielen. Die mit Hydrazinhydrat bei 60° erhaltenen Präparate von kolloidem Selen sind gegen Kälte weit mehr empfindlich nach der Dialyse, als die mit Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten und ebenfalls der Dialyse unterworfenen Systeme.

3. Die dritte Versuchsreihe liefert den unzweideutigen Beweis dafür, daß das zur Bereitung der kolloiden Systeme dienende Reduktionsmittel von Bedeutung für die Empfindlichkeit der Präparate gegen Kälte ist. Lösungen von kolloidem Selen, die mit Hilfe von Hydrazoniumchlorid hergestellt waren, koagulierten bereits irreversibel, bevor sie gefroren waren. Hier wurden verschiedentlich inhomogene Eismassen beobachtet, und es wurde festgestellt, daß bei längerem Verweilen der Proben im gefrorenen Zustande eine Anhäufung von rotem Selen an der Oberfläche und am Boden des Eises statthat.

4. Aus den Versuchen der vierten Reihe ergibt sich, daß die Konzentration der undialysierten, mittelst Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lösungen von kolloidem Selen von Einfluß auf die Empfindlichkeit der Systeme gegen Kälte ist. Stärker konzentrierte Hydrosole werden durch Einfrieren und im gefrorenen Zustande leichter zerstört, als verdünnte. Ferner wurde gefunden, daß auch hier die aus undialysierten Systemen gewonnenen Eismassen mit der Zeit inhomogen werden, indem sich am oberen Rande des Eises ein tief farbiger Ring von Selen bildet und auch am unteren Teile der in Reagenzgläsern eingefrorenen Präparate vermehrte Anhäufung von Selen stattfindet.

Stuttgart und Würzburg, im Juni 1921.

Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxychlorids und des Zirkonoxysols.

(Eingegangen am 27. Mai 1921.)

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie III.

Von Mona Adolf und Wolfgang Pauli.

(Aus dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien.)

Diese und die folgenden Arbeiten knüpfen an Untersuchungen an, welche vor einigen Jahren am Eisenoxysol ausgeführt worden sind¹⁾. Für ein solches war durch eine eingehende, vor allem auf potentiometrische Ionenbestimmungen gegründete, physikalisch-chemische Analyse festgestellt worden, daß sich sein Verhalten als elektropositives Kolloid in allen Hauptpunkten aus der Annahme eines höheren Komplexsalzes ableiten läßt, dessen Anionen die Anionen des zur Erzeugung verwendeten Ferrisalzes darstellen.

War dieses etwa Ferrichlorid, so waren die kolloiden Komplexionen $x\text{Fe}(\text{OH})_3 y\text{Fe}^{++}$ und die Anionen Cl anzunehmen. Mit den ersteren mußte ferner undissoziiert gebliebenes FeCl_3 in der Art verbunden gedacht werden, daß es bei fortgesetzter Dialyse hydrolytisch HCl nachzubilden, also an Stelle des ionisierten Anteiles von FeCl_3 zu treten, geeignet war. Der unionisierte Anteil des Ferrichlorids betrug in dem Sol zwei Drittel des gesamten analytisch festgestellten Chlors. Zwei weitere Umstände ließen dieses unionisierte Chlor analog demjenigen in den Neutralteilen eines einfachen Chlorids erscheinen: Die relative Zunahme der freien Chlorionen mit der Verdünnung und die Möglichkeit durch Zusatz eines überschüssigen anderen Anions, z. B. NO_3 oder SO_4 praktisch das gesamte analytische Chlor als ionisches freizusetzen.

Bei näherer Betrachtung treten jedoch gewisse Eigentümlichkeiten zutage, die noch auf besondere konstitutive Verhältnisse im Eisenoxysol hinweisen. Zunächst zeigt sich die Dissoziation der Chlors selbst in höheren Verdünnungen unerwartet gering. Sie betrug in dem günstigsten bisher untersuchten Falle für ca. $\frac{1}{1000}$ Chlorgehalt gegen 60 Proz. Es bleibt also die Frage offen, in welcher Form der so beträchtliche, im ionischen Zerfall gehemmte Chloranteil im Sol enthalten ist.

Dazu kommt noch das höchst auffällige Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit des Sols

insbesondere bei Verdünnung. Ordnet man nämlich den potentiometrisch bestimmten freien Cl-Ionen die gleiche Anzahl elektropositiver Kolloidionen zu, so steigt der auf die letzteren entfallende Anteil äquivalenter Leitfähigkeit mit fortschreitender Verdünnung so gewaltig an, daß er schließlich die Beweglichkeit der H-Ionen erreichen, unter Umständen selbst übertreffen kann. Hier liegen also ausgiebige und tiefgreifende Veränderungen der Solkonstitution vor, die das höchste Interesse wecken und zu einer Fortführung der Versuche drängen. In Wirklichkeit hat dieselbe auch ergeben, daß es sich hier um bisher kaum gewürdigte allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei den Kolloiden handelt.

Jeder Versuch, die im Falle des Eisenoxysols auf eine strengere experimentelle Grundlage gestellte Theorie der Kolloide als höherer Komplexsalze zu verallgemeinern, hat die Ausdehnung von physikalisch-chemischen Untersuchungen solcher Art auf eine größere Reihe verschiedener Sole zur Voraussetzung, die auch in den letzten Jahren für eine Anzahl derselben, wie die Oxydsole des Zr, Th, Al u. a., zu einem gewissen Abschlusse gebracht werden konnte. Hier möge vorerst über Versuche am Zirkonoxysol berichtet werden.

Allerdings hat es sich bald gezeigt, daß solche durch Untersuchungen der physikalisch-chemischen Konstitution der zur Herstellung dienenden Zirkonsalzlösungen zu ergänzen, ja überhaupt erst verständlich zu machen waren. Dazu bot sich als günstiges, mit allen für eine Vergleichung notwendigen Uebergängen ausgestattetes Objekt das Zirkonoxychlorid dar, und so zerfällt diese Mitteilung in die zwei Abschnitte: A. Die Komplexionisation des Zirkonoxychlorids und B. Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxysols.

A. Die Komplexionisation des Zirkonoxychlorids.

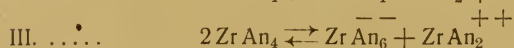
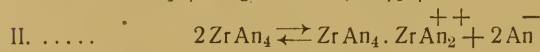
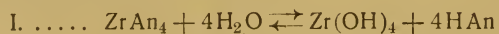
I.

Nach allen bisherigen Erfahrungen waren an den Salzen des vierwertigen Zirkons mannigfaltige und schwierige Dissoziations- und Asso-

¹⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

ziationsverhältnisse in den Lösungen zu erwarten, und in der Tat läßt das von uns untersuchte, gut zugängliche $\text{ZrOCl}_2 + 8 \text{ aqu.}$ an Reichtum und Eigenart der Komplexformen in der Lösung alles weit hinter sich, was an polyvalenten Elektrolyten bisher beobachtet worden ist. Während aber hier die einfache Ionisation kaum noch merklich wird und die Erscheinungen der Komplexionisation das physikalisch-chemische Bild der Lösung vollständig beherrschen, schafft die starke Variation der Komplexe mit der Konzentration und die Schwierigkeit, das quantitative Verhältnis der verschiedenen Komplexe nebeneinander eindeutig festzulegen, für eine durchsichtige theoretische Behandlung die größten Hindernisse.

Denn die vorliegenden Untersuchungen über Komplexionisation, als deren Paradigmen hier nur die klassischen Arbeiten von Bodländer und Storbeck²⁾ über die Cuprohalogenkomplexe und die sorgfältigen Untersuchungen von Drucker³⁾ an ternären Elektrolyten vom Typus BaBr_2 angeführt seien, brauchen nur mit ein bis zwei Arten Komplexionen wie CuCl_2' , CuCl_3' und BaBr_3' , BaBr_4'' zu rechnen. Dagegen tritt als mächtiger Faktor bei der Autokomplexbildung sämtlicher von uns untersuchter Elektrolyte polyvalenter Metalle die molekulare Anlagerung der hydrolytisch gebildeten Metallhydroxyde hervor. Dazu kommt weiter die Fähigkeit des Zr als Zentralatom negativer Zirkonatkomplexe zu fungieren, die selbst wieder in „Molekülverbindungen“ treten können. Im allgemeinen lassen sich die vorkommenden Fälle von Komplexbildung beim ZrOCl_2 auf Kombinationen aus den beifolgend angeschriebenen drei einfachen Reaktionsgleichungen zurückführen, worin An irgendein einwertiges Anion bedeutet.



Die Auflösung von Zirkonoxychlorid in Wasser führt zur Bildung freier Salzsäure durch Hydrolyse. Dieser Vorgang hat, wie Ru er fand, einen zeitlichen Charakter, erkennbar an einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, der anfangs rasch, dann zunehmend langsamer erfolgt und bei Zimmertemperatur in einer 0,25 n Lösung

nach etwa drei Tagen praktisch abgeschlossen ist. Auf die Erscheinung der sogenannten zeitlichen Hydrolyse soll bei anderer Gelegenheit zurückgekommen werden.

Unsere Zirkonsalzlösungen wurden in der Kälte hergestellt und nach zehntägigem Stehen bei Zimmertemperatur in Verwendung genommen. Ihr Gehalt an freien H- und Cl-Ionen erwies sich dann während eines halben Jahres und darüber nicht merklich verändert.

In den Lösungen war bekannt: Der analytische Zr- und Cl-Gehalt, ferner im Konzentrationsbereiche 0,5—0,0312 n die Gefrierpunktniedrigung, in sämtlichen Konzentrationen die elektrische Leitfähigkeit bei 25°C, die H-Ionenkonzentration (mittels Gaskette), die Cl-Ionenkonzentration (mittels Kalomel-elektrode) und die elektrische Wanderung im Ueberführungsapparate.

Aus diesen Daten lassen sich ableiten:

1. Das Verhältnis der gebildeten Moleküle Zr(OH)_4 zu den verbleibenden ZrOCl_2 . Da nämlich bei der Auflösung des Zirkonoxychlorids auf je zwei hydrolytisch freigesetzte Moleküle HCl, also zwei H-Ionen, ein Molekül

Zr(OH)_4 entsteht, so ist $\frac{C_H}{2}$ die Konzentration des gebildeten Zr(OH)_4 und $m - \frac{C_H}{2}$ der ver-

bleibende Anteil ZrOCl_2 , wenn m die analytische molekulare Konzentration des ursprünglichen Zirkonoxychlorids vorstellt. Diese Berechnung setzt voraus, daß eine anderweitige Entstehung von H-Ionen z. B. direkt aus dem Zirkonhydroxyd in merklichen Mengen nicht erfolgt, was mit genügender Sicherheit eintreffen wird.

2. Der potentiometrisch bestimmte Gehalt an freien Cl-Ionen und H-Ionen kann in der folgenden Weise verwertet werden. Man ordnet den Cl-Ionen die höchste verfügbare Menge von H-Ionen zu und stellt diesen Anteil als HCl in Rechnung. Bleibt — wenn $C_{Cl} > C_H$ — noch ein Ueberschuß von Cl-Ionen übrig, dann entspricht dem $C_{Cl} - C_H$ ein Aequivalent an positiven Zirkonanteilen, die aus ZrO^{++} mit oder ohne angelagerte Moleküle Zr(OH)_4 oder ZrOCl_2 bestehen können. Ist $C_H = C_{Cl}$, so müssen, falls nach Abzug von HCl eine Leitfähigkeit verbleibt, äquivalente Mengen positiver und negativer zirkonischer Anteile vorhanden sein. Falls schließlich $C_H > C_{Cl}$, dann ist den nach Abzug des HCl verbleibenden H-Ionen ein Aequivalent von negativen, also Zirkonat enthaltenden Komplexen zuzuordnen, die jeden-

²⁾ G. Bodländer u. C. Storbeck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1, 458 (1902).

³⁾ C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 797 (1913).

falls im Ueberschusse über etwaige positive zirkonische Anteile zugegen sein müssen. Alle diese drei Fälle kommen vor. Die Kenntnis des ionischen neben dem analytischen Chlor ergibt weiter die Möglichkeit, das komplex gebundene Cl festzustellen.

3. Die elektrische Ueberführung diene in Ergänzung der H- und Cl-Messungen zur Kontrolle des Verhältnisses der elektronegativen und elektropositiven Zirkonanteile in verschiedenen Konzentrationen.

4. Die Gefrierpunktserniedrigung gibt uns die osmotische molekulare Konzentration in der Nähe von 0° und erscheint jedenfalls dort an sich schon für höhere Grade von Komplexbildung beweisend, wo bei erheblicher elektrischer Leitfähigkeit die osmotische Konzentration unter die analytische molekulare sinkt, wie dies in mittleren Konzentrationen unseres Salzes der Fall ist. Dagegen sind die im Gefrierpunkte ermittelten Assoziationswerte nur dann auf die Verhältnisse bei 20—25° zu übertragen, wenn keine starke Temperaturabhängigkeit der Assoziation besteht, was anscheinend nach den später anzuführenden Daten in ausreichendem Maße zutrifft.

5. Die elektrische Leitfähigkeit liefert, zusammengehalten mit den eben aufgezählten Größen, einen wichtigen Einblick in die Natur der auftretenden Komplexe. Subtrahiert man die auf die freien H- und Cl-Ionen entfallende spezifische Leitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit, so erhält man die dem zirkonischen Anteil zukommende Leitfähigkeit. Um daraus die mittlere, äquivalente Ionenbeweglichkeit des zirkonischen Anteils zu erfahren, muß dessen spezifische Leitfähigkeit durch seine Normalität dividiert werden. Wäre etwa $C_{Cl} > C_H$, so ist $C_{Cl} - C_H$ die auf den Zirkongehalt entfallende Konzentration freier Cl-Ionen und zugleich die Normalität des ionischen Zirkonanteils allerdings nur dann, wenn dieser nicht noch einer anderweitigen Ionisation unterliegt. In Wirklichkeit ist das letztere, wie wir hier vorwegnehmen möchten, in niedrigeren Konzentrationen die Regel und tritt nur in höheren, von etwa 0,5 n an, praktisch ganz zurück. Dennoch hat die Berechnung der Ionenbeweglichkeit der zirkonischen Anteile unter der Voraussetzung, daß diese lediglich Cl-Ionen dissoziieren, eine gewisse orientierende Bedeutung. Da nämlich dieser Berechnung die kleinste nicht unterschreitbare Zahl von Ladungen der Zirkonkomplexe zugrunde liegt, führt sie zu

dem höchsten Grenzwert für deren mittlere Ionenbeweglichkeit.

Man kann jedoch auch die in der angeführten Weise ermittelten Komplexe $x \cdot Zr(OH)_4 \cdot y \cdot ZrOCl_2$ neben der durch die freien Cl-Ionen festgelegten Cl-Dissoziation in dem verbleibenden Rest z. B. nach dem Schema $Zr(OH)_4Cl_2/ZrO$ bimolekular in sich ionisieren lassen. Dann erhält man ein Maximum an zirkonischer Ionenormalität und durch Division der zugehörigen Leitfähigkeit die kleinste überhaupt mögliche Ionenbeweglichkeit der Zirkonkomplexe. Zwischen dem höchsten und niedersten Grenzwert der so ermittelten Ionenbeweglichkeiten muß dann der tatsächliche Wert gelegen sein, für dessen passende Auswahl sich auch noch weitere Anhaltspunkte ergeben können.

Bezüglich der speziellen Methodik sei auf die erwähnten Untersuchungen über das Eisenoxysol hingewiesen. Der analytische Cl-Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt, das Zr als glühendes Oxyd gewogen.

II.

Zum Zwecke einer besseren Uebersicht über die recht verwickelte Konstitution von Zirkonoxychloridlösungen wird es sich empfehlen, zunächst die Mengen der verschiedenen Moleküle, die nebeneinander in der Lösung vorhanden sind, also die rein stöchiometrischen Verhältnisse, und dann erst die Komplexe, deren Aufbau sie dienen und ihre Ionisation zu behandeln.

Die folgende Tabelle I enthält die analytische molekulare Konzentration (m) des $ZrOCl_2$, die potentiometrisch bestimmten H-Ionen (C_H), ferner die molekulare Konzentration des Zirkonhydroxyds $[Zr(OH)_4] = \frac{C_H}{2}$ und die der verbleibenden Moleküle Zirkonoxychlorid $[ZrOCl_2] = m - \frac{C_H}{2}$ sowie das stöchiometrische Verhältnis $[Zr(OH)_4]:[ZrOCl_2]$ des gebildeten Hydroxyds zu den unhydrolysierten Salz-molekülen. Der letzte Stab enthält den Bruchteil der Gesamt-moleküle m, der unter Bildung von Hydroxyd und Salzsäure zerfallen ist, also den Hydrolysegrad x.

Als bemerkenswertes Ergebnis dieser Versuche darf ausgesprochen werden:

1. daß das gebildete $[Zr(OH)_4]$ und das verbleibende $[ZrOCl_2]$ mit genügender Annäherung in einfachen und rationalen Verhältnissen stehen. Die vorkommenden Relationen sind 1:1, 3:4, 2:3 und 1:2.

Tabelle I.

| m | C _{II} | [Zr(OH) ₄] | [ZrOCl ₂] | $\frac{[\text{Zr}(\text{OH})_4]}{[\text{ZrOCl}_2]}$ ^{*)} | x |
|--------|-------------------------|------------------------|-----------------------|---|------|
| 0,125 | 9,54 · 10 ⁻² | 0,0477 | 0,0773 | 2 : 3 (5 : 8) | 0,38 |
| 0,0835 | 8,10 · 10 ⁻² | 0,0405 | 0,0430 | 1 : 1 | 0,49 |
| 0,0625 | 6,40 · 10 ⁻² | 0,032 | 0,0305 | 1 : 1 | 0,5 |
| 0,0325 | 2,30 · 10 ⁻² | 0,0115 | 0,0210 | 1 : 2 | 0,35 |
| 0,0156 | 1,23 · 10 ⁻² | 0,0061 | 0,0094 | 2 : 3 | 0,4 |
| 0,0078 | 5,90 · 10 ⁻³ | 0,0029 | 0,0049 | 2 : 3 (5 : 8) | 0,38 |
| 0,0039 | 3,42 · 10 ⁻³ | 0,0017 | 0,0022 | 3 : 4 (8 : 11) | 0,43 |
| 0,0022 | 1,7 · 10 ⁻³ | 0,00085 | 0,00135 | 2 : 3 (5 : 8) | 0,4 |

*) Die etwas genaueren Verhältniszahlen sind eingeklammert.

2. Verglichen mit einer normalen Hydrolyse werden überraschend große Mengen $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$ gebildet und ein großer Hydrolysegrad erreicht.

3. Die Hydrolyse erscheint nicht nur in bezug auf ihren hohen Wert anomal, sondern auch in ihrer Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Sie steigt nämlich nicht mit der fortschreitenden Verdünnung, sondern schwankt unstetig mit derselben. Die Hydrolyse bewegt sich dabei für eine Schwankung der Konzentration um das 500fache nur zwischen den Werten 35 und 49 Proz.

So eigenartige Verhältnisse sind mit dem typischen Verhalten eines einfachen Elektrolyten nicht vereinbar und werden nur verständlich durch eine Bildung von Komplexen, deren Aufbau überdies auch mit der Konzentration Veränderungen unterliegt. Für diese Komplexbildung in der Lösung des Zirkonsalzes liegen genügende Unterlagen vor. Während das Auftreten von erheblichen Mengen freier Salzsäure eine entsprechende Bildung des an sich unlöslichen Zirkonhydroxyds anzeigt, bleibt die Lösung trotzdem vollständig klar, was als ein sicherer Beweis einer komplexen Bindung des Hydroxyds betrachtet werden darf.

In dem gleichen Sinne sprechen die Werte der aus dem Gefrierpunkt ermittelten molekularen Konzentration m'_Δ , aus welcher sich nach Abzug der auf die Salzsäure entfallenden osmotischen Konzentration die molekulare Konzentration m_Δ des Salzes in der Lösung ergibt. Diese kann in der folgenden Tabelle II mit dem analytischen Salzgehalt in Grammolekülen m verglichen werden.

Der Vergleich des analytischen m und des osmotischen m_Δ des Zirkonsalzes spricht zwingend für eine Komplexbildung. Denn die in

Tabelle II.

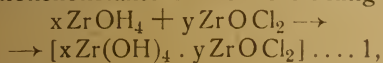
| n | m analytisch | m'_Δ | m_Δ |
|--------|-----------------|-------------|------------|
| 0,5 | 0,125 | 0,312 | 0,121 |
| 0,334 | 0,0835 | 0,203 | 0,041 |
| 0,25 | 0,0625 | 0,155 | 0,060 |
| 0,13 | 0,0325 | 0,092 | 0,048 |
| 0,0625 | 0,0156 | 0,053 | 0,028 |
| 0,0312 | 0,0078 | 0,025 | 0,013 |

der Lösung durch Δ angezeigte molekulare Konzentration liegt trotz der (s. u.) durch die Leitfähigkeit des zirkonischen Anteiles angezeigten elektrolytischen Dissoziation in den drei höchsten Konzentrationen noch unterhalb der analytischen Molekülkonzentration, was überhaupt nicht anders als durch Zusammentreten von mehreren Molekülen zu (ionisierenden) Komplexen erklärt werden kann. Aber auch in den niederen Konzentrationen spricht der für einen ternären Elektrolyten relativ niedrige Wert der osmotischen gegenüber der analytischen molekularen Konzentration ganz in dem gleichen Sinne. In der Tat haben auch die aus der Leitfähigkeit und Cl-Ionisation gewonnenen Daten ganz unabhängig Anhaltspunkte dafür geliefert, daß in den höheren Salzkonzentrationen größere Molekülaggregate vorhanden sind, die in den tieferen einen Abbau in kleinere, nicht mehr als bimolekulare Komplexe erfahren.

Als Bestandteile der Komplexe bieten sich zunächst die Salzmoleküle ZrOCl_2 und das durch Hydrolyse daraus entstehende $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dar. Die für eine Assoziation zur Verfügung stehenden Mengen beider Molekülarten sind in einem wechselseitigen Abhängigkeitsverhältnis, indem einerseits die fortschreitende Hydrolyse die verfügbare Konzentration an Molekülen

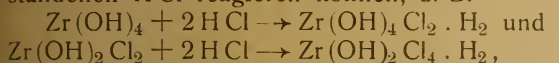
ZrOCl_2 vermindert, während andererseits die Bildung der Komplexe $x \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot y \cdot \text{ZrOCl}_2$ eine hydrolytische Nachproduktion des zur Komplexbildung weggefangenen $\text{Zr}(\text{OH})_4$ zur Folge hat.

Die starke Nacherzeugung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$, die sich in dem mächtigen Hydrolysegrad ausdrückt, spricht für einen erheblichen Wert der Assoziationskonstante in der Gleichung



wodurch allein schon eine Verwischung der typischen Abhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung eintreten kann.

Dazu kommt noch, daß, wie sich gezeigt hat, sowohl die gebildeten Komplexe als auch deren einfache Bestandteile unter Entstehung komplexer Säuren mit der hydrolytisch entstandenen HCl reagieren können, z. B.



woraus sich die höheren komplexen Säuren durch Anlagerung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrOCl_2 oder beiden Molekülarten ableiten lassen.

Nimmt man weiter hinzu, daß für dieselbe Konzentration nicht nur eine Gleichung vom Typus (1), sondern mehrere gelten können, daß also neben Komplexe vom Verhältnis der Molekülarten $x:y$ und der Konstanten K solche von $x':y'$ und K' usf. treten können und, wie hier wieder vorweggenommen sei, auch tatsächlich treten, dann verliert die unstetige Beziehung von Hydrolyse und Salzkonzentration viel von ihrem rätselhaften Charakter. Sie wird eben schließlich der Ausdruck einer Interferenz mannigfaltiger Reaktionen, wie sie uns übrigens noch schöner und schlagender im folgenden Abschnitt über die H^- und Cl^- -Ionenkonzentration entgegentritt.

Es muß jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, daß alle angeführten Betrachtungen nur Geltung haben unter der allerdings überaus wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Ionisation und Hydrolyse von ZrOCl_2 enthaltenden Komplexen verschieden verläuft von der des einfachen Moleküles des Zirkonoxychlorids. (Vgl. die Dissoziationsgrade im folgenden Abschnitt).

Daß unter so verwinkelten Verhältnissen die hier beschriebene „Selbststeuerung“ der Hydrolyse und Komplexbildung dennoch die rationalen und einfachen Verhältnisse der Moleküle $\text{Zr}(\text{OH})_4$ und ZrOCl_2 so deutlich begünstigt, erscheint überaus bemerkenswert.

Mit den Assoziationsvorgängen werden vor allem die Diffusion und die aggregierenden

Molekularkräfte für den Verlauf der Hydrolyse bestimmend und, während der primäre einfache hydrolytische Prozeß nahezu mit der Geschwindigkeit einer Ionenreaktion verlaufen müßte, ist bei der „Komplexhydrolyse“ jener zeitliche Charakter zu erwarten, welcher allen Molekül-assoziations bis zur Niederschlagsbildung und Kristallisation zukommt.

K. L. Wagner⁴⁾ hat bei seinen eingehenden Untersuchungen über die zeitliche Hydrolyse des Eisenchlorids die wichtige Beobachtung gemacht, daß diese mit einem Wachstum der Ultramikronen einhergeht, was durchaus mit unserer Auffassung im Einklang steht. Allein seine Theorie, nach welcher zunächst eine weitgehende Adsorption der hydrolytisch gebildeten Salzsäure, dann mit dem Wachstum der Teilchen wiederum eine Desadsorption derselben erfolgt, entfernt sich weit von dem Boden der Tatsachen. Der Zusammenhang zwischen Hydrolyse und Komplexbildung ergibt ohne Zwang den zeitlichen Charakter der Hydrolyse in den ersten Tagen nach Bereitung der Lösung⁵⁾, welcher nur einen Teil jener Besonderheiten der hydrolytischen Dissoziation vorstellt, die ihr unter diesen Umständen eignen, und deren Ausdruck auch die geringe Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnung darstellt.

III.

Ein unseres Wissens bisher nicht bekanntes Phänomen zeigt das Zirkonoxychlorid beim Vergleich der H^- und Cl^- -Ionen in verschiedenen Konzentrationen. Im Falle eines normal ioni-

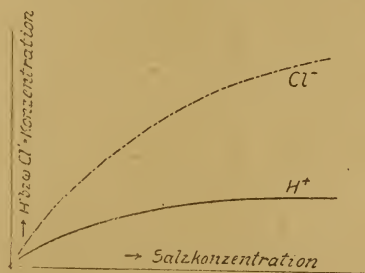


Fig. 1

sierenden und hydrolysierenden Chlorids, z. B. etwa des AlCl_3 , wäre nämlich das in Fig. 1 schematisch angedeutete Verhältnis des H^- und

⁴⁾ K. L. Wagner, Monatsh. f. Chemie 34, 95 (1913).

⁵⁾ Bezüglich eines weiteren Umstandes, der zeitlichen Umwandlung der gebildeten Hydroxyde in Anhydridformen, sei einstweilen auf die einschlägige Bemerkung in der Stiegler'schen Arbeit über Zinnsäure verwiesen. [Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie II. Diese Zeitschr. 29, Nr. 2 (1921)].

Cl-Ionengehaltes zu erwarten, wobei die H-Ionenkurve beträchtlich unterhalb der Cl-Ionenkurve liegt und mit fortschreitendem Salzgehalt einem konstanten Niveau zustrebt. Von diesem Typus weicht nun der Gang des H- und Cl-Ionengehaltes bei unserem Oxysalz vollständig ab. Die folgende Tabelle III enthält die analytische

molekulare Salzkonzentration m und den Äquivalentgehalt n , die analytische Chlornormalität n_{Cl} und die potentiometrisch gemessenen H- und Cl-Ionen C_H und C_{Cl} . Die Kurven für C_H und C_{Cl} , bezogen auf die Salznormalität n als Abszisse, sind in der zugehörigen Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle III.

| m | n | n_{Cl} | C_H | C_{Cl} | α_{Cl} |
|---------|-------------|----------|------------------------|------------------------|---------------|
| 0,125 | 0,5 | 0,25 | $9,54 \cdot 10^{-2}$ | $16,9 \cdot 10^{-2}$ | 0,676 |
| 0,0835 | I* 0,334 | 0,167 | * $8,1 \cdot 10^{-2}$ | * $8,1 \cdot 10^{-2}$ | * 0,485 |
| 0,0625 | 0,25 | 0,125 | $6,4 \cdot 10^{-2}$ | $4,73 \cdot 10^{-2}$ | 0,378 |
| 0,0325 | II* 0,13 | 0,065 | * $2,3 \cdot 10^{-2}$ | * $2,30 \cdot 10^{-2}$ | * 0,353 |
| 0,0156 | 0,0625 | 0,0312 | $1,23 \cdot 10^{-2}$ | $2,18 \cdot 10^{-2}$ | 0,699 |
| 0,0078 | 0,0312 | 0,0156 | $0,59 \cdot 10^{-2}$ | $1,21 \cdot 10^{-2}$ | 0,776 |
| 0,0039 | 0,0156 | 0,0078 | $0,342 \cdot 10^{-2}$ | $0,657 \cdot 10^{-2}$ | 0,843 |
| 0,0022 | III* 0,0088 | 0,0044 | * $0,17 \cdot 10^{-2}$ | * $0,17 \cdot 10^{-2}$ | * 0,387 |
| 0,00125 | 0,005 | 0,0025 | $0,11 \cdot 10^{-2}$ | $0,0447 \cdot 10^{-2}$ | 0,18 |

Die H- und Cl-Ionenkurven (Fig. 2) zeigen drei Schnittpunkte ($C_H = C_{Cl}$), welche durch sorgfältige graphische Interpolation aus nahen Nachbarwerten bestimmt worden sind. Sie rücken mit wachsender Konzentration auseinander. Die

Konzentration ist nach dem Kurvenverlauf höchst unwahrscheinlich. Dagegen war die Möglichkeit einer weiteren Ueberschneidung in noch niederen Konzentrationen wegen der erreichten Grenze der Cl-Ionenmessung nicht zu prüfen.

Zwischen den Schnittpunkten werden Konzentrationen abgesteckt, in denen einmal entsprechend dem Verhältnis $C_{Cl} > C_H$ die elektropositiven Zirkonanteile, das andere Mal, falls $C_H > C_{Cl}$, die negativen überwiegen. Die Annahme negativer Zirkonkomplexe wird nicht nur durch die Leichtigkeit nahegelegt, mit welcher Zr infolge seiner Stellung im periodischen System als Zentralatom solcher Gruppen funktionieren kann, sondern sie ergibt sich auch zwingend aus der Notwendigkeit, bei $C_H > C_{Cl}$, zur Erfüllung der Neutralität dem positiven Ionenüberschuß $C_H - C_{Cl}$ die entsprechenden negativen Ionen zuzuordnen. Für diese steht jedoch anderes als zirkonhaltiges Material gar nicht zur Verfügung. Und ebenso muß, falls, bei $C_H = C_{Cl}$, nach Abzug der auf H- und Cl-Ionen entfallenden Leitfähigkeit ein Rest an elektrischem Leitvermögen übrigbleibt, auf das Bestehen negativer neben positiven Zirkonanteilen zur Deckung dieses Restes geschlossen werden.

Bezeichnen wir die Schnittpunkte bei fallender Konzentration mit I, II, III (vgl. Tabelle III), so haben wir oberhalb I und zwischen II und III Konzentrationsgebiete, in denen die positiven zirkonischen Anteile und zwischen I und II und unterhalb III Salzkonzentrationen, in denen die negativen Zirkonkomplexe überwiegen müssen. Der direkte, experimentelle Beweis dafür

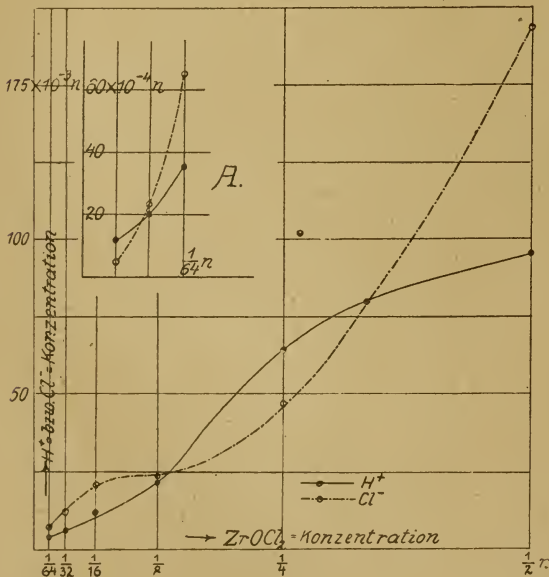


Fig. 2

H-Ionenkurve verläuft bis zum zweiten Schnittpunkt von der niedersten Konzentration an nahezu linear, um sich dann gegen die Ordinate konvex auszubauchen, dagegen schlingt sich die Cl-Ionenkurve doppelt S-förmig gekrümmt abwechselnd unter- und oberhalb der H-Ionenkurve. Ein Schnittpunkt in einer noch höheren

wurde durch elektrische Ueberführungsversuche erbracht.

Methodik: Zu diesem Zwecke wurde das durch Hähne abgegrenzte Mittelstück des Ueberführungsapparates von Landsteiner und Pauli mit der zu untersuchenden Zirkonsalzlösung, dann der übrige Apparat mit einer genau gleich leitenden Kaliumchloridlösung gefüllt. Die Potentialdifferenz an den Grenzscheiden der Zirkonsalzlösung betrug bei dem verwendeten Apparate 0,28 der Spannung an den Platinelektroden. Am Schlusse der Ueberführung wurde die über den Hähnen befindliche Flüssigkeit analysiert. Die Zirkonprobe erfolgte mittels Ammoniumhydroxyd oder Natronlauge, bei den späteren Versuchen am Zirkonoxydsol mikrochemisch durch den von R. Ruer angegebenen Nachweis der charakteristischen ZrOCl_2 -Kristalle nach vorherigem Einengen und Eindampfen mit HCl auf dem Objektträger.

War die Wanderung beiderseitig, dann wurde solange mit der Klemmenspannung bzw. Durchströmung heruntergegangen, bis eventuelle Unterschiede zwischen beiden Seiten und schließlich die einseitige Wanderung die überwiegende Ladung der Zirkonteilchen erkennen ließen.

So ergab ein Ueberführungsversuch in der Zone zwischen I und II für 0,0625 m ZrOCl_2 , das mit einer 0,22 n KCl -Lösung überschichtet war, bei 60 Volt Klemmenspannung und halbstündiger Stromdauer und ebenso bei 10 Volt und 10 Minuten Durchströmung auf beiden Seiten Fällung mit NH_3 , dagegen bei 5 Volt und 5 Minuten bereits deutliches Ueberwiegen der Flockungsprobe auf der anodischen und nach nur 2,5 Minuten Durchströmung nur auf der anodischen Seite positiven Ausfall der Zirkonprobe mit NH_3 , also das zu erwartende Plus an negativen Zirkonanteilen.

Und umgekehrt zeigte zwischen II und III ein 0,0039 m ZrOCl_2 mit der zugehörigen 0,015 n KCl -Lösung überschichtet bei 10 Volt Klemmenspannung und 10 bzw. 5 Min. Durchströmung immer nur an der Kathode nachweisbare Zirkonreaktion, also ein Ueberwiegen der positiven Zirkonanteile.

Der eigentümliche Verlauf der H- und Cl-Ionenkurve, in dem sich zugleich das wechselnde Verhältnis der positiven und negativen Zirkonanteile bei variierendem Salzgehalt ausprägt, muß auch im Gange des Chlordissoziationsgrades zum Ausdruck kommen, wenn man darunter den in Form freier Chlorionen gemessenen Bruchteil des Gesamtchlors versteht. Dieser ist aus $C_{\text{Cl}} : n_{\text{Cl}}$ ermittelt und als α_{Cl} der Tabelle III beigelegt.

Der Umstand, daß offenbar das Cl-Ion, in Uebereinstimmung mit allen sonstigen Erfahrungen, zum Aufbau von negativen Zirkonatenkomplexen Verwendung findet, bringt es mit sich, daß die Cl-Dissoziation, wie ein Blick

auf Tabelle III lehrt, bei jeweiligem Salzgehalt mit Ueberwiegen der negativen Zirkonanteile die tiefsten Werte erreicht. Dies gilt nicht nur für höhere Konzentrationen (zwischen I und II), sondern auch für die stärksten Verdünnungen (unterhalb III). Dagegen wächst der Dissoziationsgrad in Konzentrationen mit Ueberwiegen der Cl- über die H-Ionen z. B. zwischen II und III in regulärer Weise mit der Verdünnung, bis ein neuer Schnittpunkt mit $C_{\text{II}} = C_{\text{Cl}}$ auftritt.

Nach dem bisher Angeführten darf die Komplexbildung in der Lösung unseres Oxysalzes und das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen negativen und positiven Zirkonkomplexen als sicher angesehen werden und es erhebt sich nunmehr die Frage nach der Konstitution dieser Komplexe.

IV.

Die gebildeten Komplexe werden sich notwendigerweise in den Werten der elektrischen Leitfähigkeit ausprägen und diese könnten demnach umgekehrt weitere Bestimmungsstücke für den Umfang und die Art der Komplexbildung liefern. Wohl läßt die spezifische Leitfähigkeit K_1 einen nahezu linearen Gang mit der Konzentration, also keine auffälligen Besonderheiten, erkennen, aber schon die molekulare Leitfähigkeit μ (Tabelle IV) zeigt stärkere Abweichungen und geht z. B. zwischen den Schnittpunkten II und III durch ein Maximum, um nach Passieren des Schnittpunktes III in den höchsten Verdünnungen stark anzusteigen.

Würde man nur die molekulare Leitfähigkeit in den höchsten Verdünnungen berücksichtigen, so würden die Werte im Sinne der vergleichenden Betrachtung von A. Werner u. Miolati auf einen fünffionigen Elektrolyten hinweisen. Das ist von vornherein für ZrOCl_2 höchst unwahrscheinlich und der Ursprung der hohen molekularen Leitfähigkeit wird sofort ersichtlich, wenn man die Ergebnisse der H- und Cl-Ionenmessungen für die Bestimmung des der hydrolytisch gebildeten Salzsäure zukommenden Anteiles der Leitfähigkeit verwendet. Zieht man diesen Anteil von der Gesamtleitfähigkeit ab, so resultiert die Leitfähigkeitskurve von K_2 (Tab. IV), welche einen eigentümlichen Verlauf zeigt. In dem Schnittpunkte I ($n = 0,334$) zeigt sich ein tiefes Minimum der Leitfähigkeit, von dem aus ein Anstieg nach beiden Seiten erfolgt. Das gleiche Minimum tritt in der K_3 -Kurve (Fig. 3) auf, welche nach Abzug der gesamten auf H- und Cl-Ionen entfallenden Leitfähigkeit die dem Zirkonanteil zukommende

Tabelle IV.

| | | (I) | | (II) | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| m | 0,125 | 0,0835 * | 0,0625 | 0,0325* | 0,0156 | 0,0078 | 0,0039 |
| K ₁ | 5,08 · 10 ⁻² | 3,50 · 10 ⁻² | 2,7 · 10 ⁻² | 1,4 · 10 ⁻² | 6,88 · 10 ⁻³ | 4,0 · 10 ⁻³ | 1,98 · 10 ⁻³ |
| K ₂ | 1,02 · 10 ⁻² | 0,5 · 10 ⁻³ | 0,69 · 10 ⁻² | 4,21 · 10 ⁻³ | 1,64 · 10 ⁻³ | 1,5 · 10 ⁻³ | 0,52 · 10 ⁻³ |
| K ₃ | 4,6 · 10 ⁻³ | 0,5 · 10 ⁻³ | 1,0 · 10 ⁻³ | 4,21 · 10 ⁻³ | 9,2 · 10 ⁻⁴ | 1,02 · 10 ⁻³ | 0,28 · 10 ⁻³ |
| μ | 407 | 419 | 432 | 430 | 441 | 513 | 509 |

| | | (III) | | | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| m | 0,0025 | 0,0022* | 0,00125 | 0,00063 | 0,00315 | 0,000156 | |
| K ₁ | 1,19 · 10 ⁻³ | 1,06 · 10 ⁻³ | 6,40 · 10 ⁻⁴ | 3,54 · 10 ⁻⁴ | 1,83 · 10 ⁻⁴ | 8,26 · 10 ⁻⁴ | |
| K ₂ | 3,6 · 10 ⁻⁴ | 0,34 · 10 ⁻³ | 4,50 · 10 ⁻⁴ | — | — | — | |
| K ₃ | 3,4 · 10 ⁻⁴ | 0,34 · 10 ⁻³ | 2,21 · 10 ⁻⁴ | — | — | — | |
| μ | 476 | 482 | 512 | 566 | 584 | 614 | |

Restleitfähigkeit darstellt und die K₂-Kurve in den Schnittpunkten tangieren muß. In dieser K₃-Kurve zeigt Schnittpunkt I (0,334 n) ein Minimum, II (0,13 n) ein Maximum und III (0,0088 n) gleichfalls eine Erhebung der zirkonischen Leitfähigkeit an.

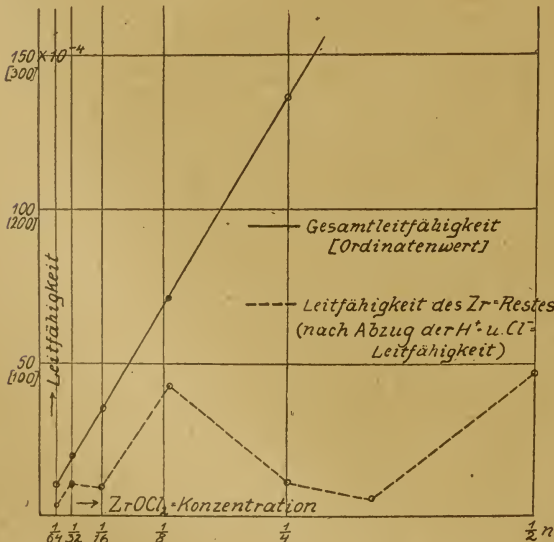


Fig. 3

Die auf das Gesamtzirkon entfallende Leitfähigkeit K₃ ist das Produkt aus der mittleren Äquivalentfähigkeit oder Beweglichkeit u und der Normalität der zirkonhaltigen Ionen. Diese Normalität läßt sich zwischen zwei Werten einschließen. Der Maximalwert von u wird dadurch gewonnen, daß alles Zirkon in positiven Ionen untergebracht wird, welche genau den gemessenen Cl-Ionen korrespondieren. Das Zr(OH)₄ bleibt klar gelöst und muß daher komplex gebunden sein. Dagegen könnte der undissoziierte ZrOCl₂-Rest sowohl als freier Neutralteil als auch komplex angelagert vorkommen. Im ersten Falle wird er die mittels Δ gemessene Molekül-

zahl erhöhen, ohne die Leitfähigkeitsverhältnisse zu ändern. Im zweiten Falle sind trotz der Einschränkung, daß ein Zerfall unter Cl-Dissoziation nicht erfolgen darf, einige Möglichkeiten gegeben. Das Molekül ZrOCl₂ kann nämlich das eine Mal an ein freies oder schon z. B. mit Zr(OH)₄ komplex verbundenes ZrO angelagert werden, dann werden weder die Molekülzahl noch die Ionenkonzentration geändert, oder es kann mit Zr(OH)₄ oder einem zweiten ZrOCl₂ komplex ionisieren zu Zr(OH)₄Cl₂ | ZrO oder ZrOCl₄ | ZrO. Hierbei wird sowohl die Ionenormalität als auch die Molekülzahl entsprechend erhöht und die aus $u = \frac{K_2}{C_{Zr}}$ sich er-

gebende mittlere Beweglichkeit der zirkonhaltigen Ionen verkleinert. So erscheinen die Grenzen, in denen die Molekül- und Ionenkonzentration unter den gegebenen Umständen überhaupt variieren werden kann, durch die Art der Verwendung des ZrOCl₂ bestimmt.

Innerhalb dieses Spielraumes wird die Auswahl durch die folgenden Umstände eingengt: 1. Alle chemischen Erfahrungen legen es nahe, dem zweiwertigen Zirkonyl als dem beständigsten zirkonhaltigen Ion die Funktion des optimal entstehenden freien oder komplex vergrößerten positiven Ions zuzuweisen. Es wurde also von der Entstehung drei- oder einwertiger positiver Stufenionen abgesehen. 2. Kann die Summe aller Moleküle, Ionen und Neutralformen, durch Δ als mit guter Annäherung gegeben in Rechnung gezogen werden. 3. Sind den Schwankungen aller Ionenbeweglichkeiten, wenn man von H- und OH-Ionen absieht, relativ enge Schranken gesteckt. In der Tat fanden sich in einzelnen Konzentrationen Grenzwerte des u, die überhaupt nicht über 60, in anderen nicht unter 77 zu bringen waren, zwischen welchen Zahlen also die mittlere Beweglichkeit der zirkonhaltigen Ionen eingeschlossen sein muß. Dabei

zeigte es sich, daß die Vereinfachung der Komplexe im Sinne einer Verringerung der Atomzahl und stärkeres Vorwiegen der Zirkonylionen die höheren, ein umgekehrtes Verhalten des Komplexaufbaues die niedrigeren Beweglichkeitswerte hervortreten läßt. In einzelnen zweifelhaften Fällen, also bei stärker auseinanderliegenden Grenzwerten von u , konnte umgekehrt die aus eindeutigen Beispielen abgeleitete Beweglichkeit passend eingesetzt werden und zu einer mit allen anderen Bestimmungsstücken harmonisierenden Komplexkonstitution führen.

In den zwei niedersten Konzentrationen

0,0156 m und 0,0078 m ZrOCl_2 , deren Δ gemessen wurde, ist bereits die Genauigkeit der Methode nicht mehr ausreichend. Immerhin führte nur die erste zu einer stärkeren Divergenz mit der aus den anderen genauen Daten abzuleitenden Komplexstruktur.

In der folgenden Tabelle V sind alle wichtigen Daten wiedergegeben. Die letzte Kolonne enthält das Verhältnis der osmotischen (m'_Δ) zur analytischen Molekülzahl (m), und zwar sowohl aus den Messungen (beobachtet) als auch aus den angenommenen Komplexen (berechnet) abgeleitet.

Tabelle V.

| m | Komplexarten | $u_{\max.}$ | $u_{\min.}$ | u | $\frac{m'_\Delta}{m}$ (beobachtet) | $\frac{m'_\Delta}{m}$ (berechnet) |
|--------|---|-------------|-------------|------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,125 | $3 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrOCl}_2 \text{ZrO} \text{Cl}_2]$ $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrOCl}_2 \text{ZrO} \text{Cl}_2$ | 62,4 | 31,2 | 62,4 | 0,97 | 0,92 |
| 0,0835 | $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \cdot \text{ZrO}$ (zu 4,5 Proz. dissoziiert) ZrOCl_2 | — | — | 70 | 0,49 | 0,5 |
| 0,0625 | $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{H}_2$ $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \cdot \text{ZrO}$ $3 [\text{ZrOCl}_2]$ | 60 | 9 | 60 | 0,95 | 0,875 |
| 0,0325 | $3 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{ZrO}]$ $\text{ZrOCl}_4 \cdot \text{ZrO}$ ZrOCl_2 | 91 | 61 | 70 | 2,79 | 2,78 |
| 0,0156 | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{ZrO}$ $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrO} \text{Cl}_2$ $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrO} \text{Cl}_2$ $2 [\text{ZrOCl}_2]$ $\text{ZrO} \text{Cl}_2$ | 96,8 | 32,3 | 73 | 1,75 | 1,3 |
| 0,0078 | $3 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{ZrO}]$ $2 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrO} \text{Cl}_2]$ $3 [\text{ZrO} \text{Cl}_2]$ | 164 | 74 | 74 | 1,625 | 1,615 |
| 0,0039 | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{ZrO}$ $7 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{ZrO} \text{Cl}_2]$ $\text{ZrO} \text{Cl}_2$ $2 [\text{ZrOCl}_2]$ | 89 | 50 | 71 | — | — |
| 0,0022 | $10 [\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \text{ZrO}]$ $3 [\text{ZrOCl}_4 \text{ZrO}]$ | — | 77 | 77 | — | — |

Die Zusammenstellung der mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmenden Komplexionen findet sich von den einfacheren zu den höheren fortschreitend in der folgenden Tab. VI.

Das würde vier komplexe Chloride und drei komplexe Säuren ergeben, die nach unseren Beobachtungen sämtliche gut dissoziieren. Ordnet man den angegebenen negativen Komplexionen die angeführten positiven Komplexionen bzw. das Zirkonylion zu, so kommt man zu 15 theoretisch möglichen Autokomplexen, von

denen jedoch in den verschiedenen untersuchten Konzentrationen nur die folgenden wirklich zusammentreten können.

VI. Tabelle der Komplexionen.

| Positive | | Negative | |
|----------|--|----------|--|
| 1 a | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrO}$ | 1 b | $\text{Zr}(\text{OH})_2 \text{Cl}_4$ |
| 2 a | $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrO}$ | 2 b | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ |
| 3 a | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}$ | 3 b | $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ |
| 4 a | $2 \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}$ | | |

Tabelle VII.

| | | |
|------|---|--|
| I. | $2 \text{ Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ | ZrO |
| II. | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ | ZrO |
| III. | $\text{Zr}(\text{OH})_2 \text{Cl}_4$ | ZrO |
| IV. | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ | $\text{ZrO} \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4$ |
| V. | $\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2$ | $\text{ZrO} \cdot 2 \text{ Zr}(\text{OH})_4$ |

Das Aggregat I (Tabelle VII) erweist sich als sehr schwach ionisiert. In 0,334 n wäre es nur zu 4,5 Proz. dissoziiert, entsprechend einem Tiefpunkte der K_2 -Kurve, und in 0,25 n, wo es gleichfalls anzunehmen ist, erscheint es nicht nachweisbar ionisch zerfallen, offenbar durch die anwesende gemein-ionische Säure $2 \text{ Zr}(\text{OH})_4 \text{Cl}_2 \mid \text{H}_2$ nahezu vollständig in seiner Ionisation zurückgedrängt. In diesen Konzentrationen findet sich gleichzeitig eine starke Fällbarkeit durch kleine Mengen Kaliumsulfat, die wohl mit diesem Komplex in Zusammenhang stehen dürfte.

Während nach unseren Ergebnissen das positive Zirkonylion unter starker Ionisation drei neutrale Moleküle (Tabelle VI, 4a) anzuhängen vermag, kann das koordinativ gesättigte Zr als Zentralatom eines negativen Komplexes knapp ein $\text{Zr}(\text{OH})_4$ in Lösung halten. Diese Feststellung ist für das Verständnis des positiven Charakters von Zirkonoxydsolen sehr aufklärend.

Ein Blick auf die Tabelle V lehrt, daß überall, wo das Zirkon nur in Form von höheren Komplexen vorliegt (z. B. 0,5 n, 0,25 n), die mittlere Beweglichkeit der zirkonhaltigen Ionen auf rund 60 sinkt. Sobald aber neben komplexen zirkonhaltigen Ionen das einfache Zirkonylion auftritt, erfolgt ein Anstieg des mittleren u auf 70 und darüber. Wir dürfen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit dem zweiwertigen ZrO eine Äquivalentleitfähigkeit von etwas über 80 zuweisen, eine Annahme, die auf einem anderen Wege einer experimentellen Prüfung zugeführt werden soll.

Es erübrigt nur noch die von uns in Lösung wahrscheinlich gemachten Komplexarten mit den aus Zirkonsalzen dargestellten Molekül-aggregaten zu vergleichen. In einer eingehenden Untersuchung haben O. Hauser und H. Herzfeld⁶⁾ aus dem normalen Zirkonsulfat in wechselnden Konzentrationen verschiedene hochkomplexe Säuren dargestellt. A. Rosenheim und J. Pinsker⁷⁾ sind zur Annahme analoger Verbindungen gelangt. Selbst wenn

man die von den erstgenannten Autoren supponierte Stammsäure $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_8]\text{H}_4$ nicht gelten lassen will und alle analogen Salze als Doppelsulfat mit einer zweibasischen komplexen Zirkonsäure von der Koordinationszahl 6 anzusehen geneigt ist, macht die Annahme einer Verwandtschaft mit unseren Komplexen Schwierigkeiten. Denkt man sich in den Säuren obiger Autoren den ionogenen H_2 durch das Zirkonylion substituiert, so kann man zu den gleichen chemischen Formeln kommen, wie sie sich aus Kombinationen von positiven und negativen Komplexionen unserer Tabelle VI ergeben. Genetisch besteht da ein nicht zu übersehender Unterschied gegenüber den kristallisiert gewonnenen Produkten, denen lediglich negative Komplexionen zugeschrieben werden. Einen tieferen Einblick in die Gleichgewichte in einer Zirkonsulfatlösung kann die chemische Darstellung gewisser Formen nicht gewähren, da für deren Auslese bestimmte Ionisations- und Löslichkeitsbedingungen maßgebend sind. Einer physikalisch-chemischen Analyse bei Sulfaten in der von uns an Chloriden geübten Art steht jedoch im ersten Falle die unzureichend genaue Bestimmung der freien Anionen im Wege.

Aber auch Rückschlüsse auf die Kolloidchemie der Zirkonoxydsol sind auf dem Wege einer chemischen Darstellung auskristallisierender Formen aus den solerzeugenden Salzen unseres Erachtens nicht zulässig. Denn gerade für diese positiven Solbildner sind ausnahmslos negative Komplexe auf solche Weise gewonnen worden.

B. Die physikalisch-chemische Analyse des Zirkonoxydsols.

Die verwendeten Sole wurden durch Dialyse dreiprozentiger Zirkonoxydchloridlösung teils mit teils ohne Zusatz einiger Tropfen Ammonhydroxyd gewonnen. Sie zeigten ihren Kolloidcharakter durch Flockung bei Elektrolytzusatz nur in den konzentrierteren Lösungen, die ca. viertelnormal in bezug auf das Zirkon oder etwas darüber waren. Eine Dialyse von 2–3 Wochen führte bereits zur vollständigen gallerartigen Abscheidung am Pergamentpapier. Die Gravimetrie des Chlorgehaltes ließ sich leicht ausführen, wenn das Sol vor der Silberfällung mit Salpetersäure versetzt, mit Wasser verdünnt und gekocht wurde, wobei die Kolloidreaktionen verschwinden. Das Zirkon wurde durch Glühen als Oxyd bestimmt. Von den Solen wurden zwei näher untersucht:

⁶⁾ O. Hauser u. H. Herzfeld, Zeitschr. f. anorg. Chem. **106**, 1 (1919).

⁷⁾ A. Rosenheim u. J. Pinsker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **106**, 9 (1919).

Sol A. $Zr = 0,243$ n = 0,0607 m; $Cl = 0,0197$ n. Das ergibt ein Verhältnis 6 $Zr : 1 Cl_2$ oder die Zusammensetzung $5 Zr(OH)_4 ZrOCl_2$. Nach einer kleinen Korrektur für die freie Salzsäure, die sich aus $C_{Cl} = 1,81 \cdot 10^{-4}$ berechnet, betrug das zum Zirkon gehörige Gesamtchlor 0,0195 n, davon ionisiert (potentiometrisch C_{Cl}) 0,008 n und nicht ionisch 0,0115 n. Das Verhältnis des unionisierten zum ionisierten Chlor stellt sich mit guter Näherung wie 2 : 3, so daß wir durch $25 Zr(OH)_4 \cdot 3 ZrOCl_2 \cdot 2 ZrO \cdot Cl_2$ die bestehenden Beziehungen ausdrücken können. Gäbe es keinen anderweitigen Zerfall, so würde ein zweiwertiges Zirkonylion 14 neutrale Moleküle in Lösung halten. Die spez. Leitfähigkeit war $K = 9,2 \cdot 10^{-4}$ rec. Ohm.

Sol B. Ohne NH_3 -Zusatz sechs Tage dialysiert. $Zr = 0,284$ n = 0,072 m; $Cl = 0,0186$ n. Daraus ermittelt sich $Zr : Cl_2 = 8 : 1$ oder $7 Zr(OH)_4 \cdot ZrOCl_2$. Dieses etwas konzen-

triertere Sol hatte ein $K = 10,3 \cdot 10^{-4}$ rec. Ohm und die Wasserstoffionenkonzentration $C_{H^+} = 3,07 \cdot 10^{-4}$ n. Nach Abzug der geringen Korrektur für die freie Salzsäure findet sich: Gesamtchlor 0,0183 n, davon ionisiert 0,00653 n und unionisiert 0,0117 n. Das ergibt eine annähernde Ionisation von 33 Proz. (genauer 35 Proz.). Der entsprechende Komplex wäre dann $21 Zr(OH)_4 \cdot 2 ZrOCl_2 ZrO \cdot Cl_2$ und ein Zirkonylion würde (für $\alpha = 0,35$) 23 neutrale Moleküle angelagert halten, falls kein innerer Zerfall des Komplexes erfolgt.

Wir geben im folgenden eine Tabelle (VIII) der physiko-chemischen Daten des am vollständigsten untersuchten Sols B. Das hier angeführte u stellt die Äquivalentbeweglichkeit dar, die sich nach Abzug der HCl unter der Annahme, daß die Teilchen lediglich Cl -Ionen dissoziieren, berechnet. Es sind also Maximalwerte.

Tabelle VIII.

Sol B. Die α sind ohne die kleine Korrektur für Salzsäure wiedergegeben.

| Verdünnung | n_{Cl} | C_{Cl} | α | C_H | K | u |
|------------|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------------------|-------|
| 0 | 0,0186 | $6,84 \cdot 10^{-3}$ | 0,368 | $3,07 \cdot 10^{-4}$ | $10,3 \cdot 10^{-4}$ | 61,2 |
| $1/2$ | 0,0093 | $3,34 \cdot 10^{-3}$ | 0,359 | $3,67 \cdot 10^{-4}$ | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | 94,3 |
| $1/4$ | 0,00465 | $1,58 \cdot 10^{-3}$ | 0,34 | $2,81 \cdot 10^{-4}$ | $4,5 \cdot 10^{-4}$ | 180,0 |
| $1/8$ | 0,002325 | $0,516 \cdot 10^{-3}$ | 0,22 | $2,52 \cdot 10^{-4}$ | $3,1 \cdot 10^{-4}$ | 682,0 |

Wir stoßen hier auf Befunde, die durch die Erfahrungen am Zirkonsalz ihren befremdenden Zug verloren haben. Sie waren es übrigens, die für die Ausdehnung der Untersuchung auf das Oxyalz den Anstoß bildeten. Vor deren Erörterung möchten wir ihre scharfe Reproduzierbarkeit bei Einhalten gewisser Kautelen der H - und Cl -Ionenmessung betonen. Die Sättigung der Flüssigkeit mit Wasserstoff erfolgt in platinlosen Gefäßen, da das Platin die Koagulation begünstigt, aus welchen das Sol zur Messung in die vorher gut mit H durchleitete Elektrode mittels Wasserstoff hinübergestreift wird. Der Cl -Ionenmessung wurde dreimaliges Waschen der Kalomelpaste mit der Flüssigkeit und 24 stündiges Stehen mit derselben vorausgeschickt.

Da bei genügend fortgeschrittener Dialyse keine merkliche Menge von Metall in die Außenflüssigkeit übertritt, wie dies schon für das Eisenoxydsol (Pauli und Matula loc. cit.) nachgewiesen ist, so können in dieser Lösung keine freien oder einfach ionisierten Moleküle $ZrOCl_2$ vorhanden sein. Dieses ist also ebenso wie das $Zr(OH)_4$ darin komplex gebunden anzunehmen.

Diese komplexe Bindung ist es auch hier wie beim Salze, welche die für so verdünnte Lösungen auffällig geringe Cl -Dissoziation (α) erklärt. Eine besondere Bedeutung hat weiter das Sinken der α -Werte mit fortschreitender Verdünnung. Wir fanden dieses atypische Verhalten beim Salze dann, wenn es zur Bildung von Komplexen einer Chlorozirkonsäure kam, z. B. $Zr(OH)_2 Cl_4^-$. Damit kommen wir zu jenem Befunde, der im Beginn der Versuche sofort unsere Aufmerksamkeit erregt hatte und deren weiteren Gang lenkte. Während nämlich die Cl -Ionen mit der Verdünnung anfangs nahezu linear, dann sogar in noch stärkerem Verhältnis abnehmen, zeigen die H -Ionen vorerst mit der Verdünnung eine absolute Steigerung der Konzentration, dann eine sehr geringe Abnahme, so daß bei Verdünnung auf $1/8$ der Anfangskonzentration die freien Cl -Ionen auf $1/14$, die H -Ionen nur auf $5/6$ des Ausgangswertes fallen. Dieses Verhalten ist wohl anders als durch das Auftreten komplexer Zirkonsäuren nicht zu verstehen. So weisen die Bestimmungen H - und Cl -Ionen in dem gleichen Sinne und diese Auffassung wird nun auch

durch die nähere Betrachtung der Leitfähigkeitswerte unterstützt.

Berechnet man nach Abzug der auf die gesamten H- und Cl-Ionen entfallenden Leitfähigkeit die Leitfähigkeit des Zirkonanteils K_2 und schreibt ihm die den ohne die Salzsäure verbleibenden Chlorionen $C_{Cl} - C_{H}$ entsprechende Normalität n zu, als ob die Komplexe nur als Chlorid ionisieren würden, so ergeben sich die in der Tabelle angegebenen Werte der Äquivalentbeweglichkeit u , deren gewaltiger Anstieg mit der Verdünnung eine Erklärung erfordert. Da so hohe Beweglichkeiten ausgeschlossen sind, kann in dem Produkte $n \cdot u = K_2$ nur das n zu klein gewählt worden sein. Lassen wir jedoch mit fortschreitender Verdünnung die Komplexe z. B. in $Zr(OH)_4Cl_2 \cdot ZrO$ zerfallen, wobei negative Komplexionen neben Zirkonyl auftreten, so wird die Normalität wachsen, ohne daß eine Vermehrung von Cl-Ionen in die Erscheinung tritt. Wenn wir etwa in der Verdünnung $1/8$ (Tabelle VIII) einen möglichst vollständigen Zerfall aller solchen Komplexe annehmen, so resultiert ein Wert der mittleren Äquivalentbeweglichkeit zwischen 50 und 60 an Stelle des $u = 682$, der dem bekannten Mittelwert für die meisten Ionen und Kolloidteilchen und auch dem Wert in der Stammlösung $u = 61,2$ nahesteht.

Diesem Abbau der Komplexe mit der Verdünnung entspricht zugleich der fortschreitende und schließlich vollständige Verlust des Solcharakters, wie er sich in dem Wegfall der Elektrolytkoagulation kundgibt. Indem dabei immer mehr Zirkonatkomplexe neben dem Zirkonyl entstehen, muß der negative Zirkonanteil

in der Lösung neben dem positiven hervortreten. — Dies läßt sich noch auf zweifache Weise erkennen. Zunächst müssen wir uns auf diese Weise sichtlich einem Schnittpunkte $C_{H} = C_{Cl}$ nähern, in welchem die positiven und negativen Zirkonanteile einander gleich werden. Darauf weist schon der ganze Gang der H- und Cl-Werte mit der Verdünnung deutlich hin und in der Tat grenzt unsere niedrigste gemessene Konzentration hart an einen solchen Schnittpunkt, der sich ohne Zwang auf $C_{H} = C_{Cl} = 2,10^{-5}$, in der Konzentration 0,00116 n Cl extrapolieren ließ.

Ferner lassen sich die negativen Zirkonanteile bei entsprechender Anordnung im elektrischen Ueberführungsapparat nachweisen.

So gab die Verdünnung des Sols auf die Hälfte bereits deutlich, mit der gleich gut leitenden 0,0045 n KCl-Lösung überschichtet und im großen Ueberführungsapparat bei 60 V eine Stunde durchströmt, an der Anode die mikrochemische Zirkonreaktion.

Dagegen zeigt der u -Wert in der Stammlösung, daß hier in der Hauptsache jener schon für das Eisenoxysol gefundene charakteristische Aufbau eines kolloiden Metallhydroxyds vorliegt, dessen Baustein beim Sol B durch die von uns angegebene Formel im wesentlichen zutreffend beschrieben sein dürfte.

Mit der Feststellung der dem Eisenoxysol entsprechenden Struktur, des Abbaues der Kolloidkomplexe mit der Verdünnung und des parallelen Hervortretens negativer Anteile beim Zirkonoxysol möchten wir uns hier vorerst begnügen. Denn die einschlägigen Verhältnisse dürften in den folgenden Beispielen zum Teile noch deutlicher erkennbar werden.

Der Ionensynergismus.*)

1. Mitteilung: Untersuchungen am Kongorubin.

Von L. Michaelis und C. Timénez-Díaz.

(Eingegangen am 16. Juli 1921.)

(Aus dem biologischen Laboratorium des städt. Krankenhauses am Urban in Berlin.)

In zahlreichen Arbeiten ist der Einfluß der Elektrolyte auf den Zustand der kolloiden Lösungen untersucht worden. Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind im Wesentlichen die Hardy'sche Regel (der wesentliche Einfluß geht von den Ionen aus, welche die zum Kolloid entgegengesetzte Ladung haben), die Schulze'sche Regel (die Ionenwirkung wächst

rapide mit ihrer Wertigkeit), die Freundlich'sche Regel (nicht nur die Wertigkeit, sondern auch die Adsorbierbarkeit der Ionen ist von großem Belang). Die seit langem bekannte exzeptionell hohe Wirksamkeit der H- und OH'-Ionen ordnet sich der Freundlich'schen Regel unter, seitdem Rona und Michaelis¹⁾ die hohe Adsorbierbarkeit dieser beiden Ionenarten erwiesen haben. Trotz vieler Bemühungen ist es nicht

*) Das Wort Synergismus ist der Muskelphysiologie entnommen, wie das in der Kolloidchemie schon geläufige Wort Antagonismus.

¹⁾ P. Rona u. L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. 94, 240; 97, 85 (1919).

gelingen, die angeführten Regeln zu wirklichen exakten Gesetzen zu erheben²⁾.

Auch das Zusammenwirken mehrerer gleichsinnig geladener Ionen auf ein Kolloid ist schon oft untersucht worden. Bald ergab sich eine Summation der Wirkung, in anderen Fällen der von Jacques Loeb bei gewissen physiologischen Ionenwirkungen zuerst gefundene Antagonismus zwischen ein- und zweiwertigen Ionen. Die Arbeiten über die Summierung von Ionenwirkungen gehen mehr oder weniger bewußt von der Voraussetzung aus, daß die isolierte Wirkungsstärke jedes einzelnen Ions oder wenigstens jedes einzelnen Elektrolyten experimentell vorher ermittelt worden ist. In dieser Beziehung besteht aber in der Kolloidchemie noch eine gewisse Unklarheit, welche in einigen Fällen zu offensichtlichen Irrtümern geführt hat. In den bisherigen Untersuchungen ist nämlich in zielbewußter Weise die Wirkung eines einzelnen Ions oder auch nur eines einzelnen Elektrolyten überhaupt noch nicht untersucht worden. Wollte man z. B. die Wirkungsstärke von KCl auf Mastixsol, Arsentrisulfidol, Kongorubin u. dergl. feststellen, so ging man stets von der Voraussetzung aus, daß eine Lösung, der man eine gewisse Menge KCl hinzufügte, keine anderen Kationen als K⁺ enthielte. In Wirklichkeit sind aber stets auch H⁺-Ionen in Lösung, und da diese sehr viel wirksamer sind als die K⁺-Ionen, so darf man nicht ohne besonderen Nachweis voraussetzen, daß die H⁺-Ionen selbst in etwa neutralen Lösungen belanglos seien, sondern man muß eine KCl-Lösung als ein Gemisch von K⁺ und H⁺-Ionen, sowie Cl⁻ und OH⁻-Ionen betrachten. Da nun die negativen Ionen gegenüber einem negativen Kolloid fast belanglos sind (wie wir sehen werden, noch viel belangloser, als man auf Grund ungenauer Voraussetzungen bisher annahm!), so kann man sich damit begnügen, einem negativen Kolloid gegenüber die KCl-Lösung als ein Gemisch von K⁺ und H⁺-Ionen zu betrachten. Eine durch das Experiment ermittelte, soeben flockende KCl-Konzentration bedeutet nicht schlechtweg einen Maßstab für die Wirkungsstärke der K⁺, sondern nur bei gleichzeitiger Angabe der Konzentration der H⁺-Ionen der Lösung. Mag es nun auch manchmal annähernd zutreffen, daß man KCl, NaCl und CaCl₂ in etwa neutralen Lösungen ohne Bezugnahme auf die H⁺-Konzentration vergleichen darf, so ist jedenfalls ein Vergleich zwischen KCl und K-Citrat oder

K₂CO₃ völlig illusorisch, wenn p_H nicht berücksichtigt wird.

Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, die Wirkung einiger Metallkationen in ihrer Abhängigkeit vom p_H zu bestimmen. Und zwar wurde p_H dadurch variiert, daß der Lösung Puffer in geringer Konzentration zugesetzt wurden, welche in der Regel dasselbe Kation enthielten wie das außerdem noch auf seine Wirkung zu prüfende Salz. Nachdem sich erwiesen hatte, daß bei unserem Objekt Na⁺ und K⁺ durcheinander in allen Mischungsverhältnissen völlig substituiert werden dürfen, ohne daß die Wirkung sich ändert, legten wir auf die Gleichheit des Kations im Puffer und im zugefügten Salz kein Gewicht mehr und benutzten Puffer, welche Na⁺ + K⁺ enthielten (die Sörensen'schen Phosphatlösungen) so, als ob sie nur Na⁺ oder nur K⁺ enthielten. Wir beginnen unsere Untersuchungen mit dem Kongorubin, welches sich entsprechend den Mitteilungen von Wo. Ostwald³⁾ als ein sehr bequemes Objekt gezeigt hat, weil seine Zustandsänderungen von einer genau verfolgbaren Farbänderung begleitet sind.

Es ergab sich, daß die Wirkung der Alkali-Kationen in der Tat in hohem Maße vom p_H abhängig ist; ferner, daß bei gleichem p_H alle Na- und K-Salze die gleiche Wirkung haben, während, wie zu erwarten war, die Ca⁺⁺-Salze sehr viel wirksamer sind. Die Gleichheit aller Na⁺- (oder K⁺)-Salze geht aber so weit, daß das Anion innerhalb der zu erwartenden Versuchsfehler völlig belanglos ist, sobald man die verschiedenen Salze bei gleichem p_H miteinander vergleicht: Chloride, Ziträte, Azetate, Karbonate, Sulfate sind in ihrer Wirkung nicht voneinander zu unterscheiden, wenn man sie bei gleichem p_H miteinander vergleicht.

Dies ist in Figur 1 dargestellt. Die Abszisse stellt $p_H = \log \frac{1}{h}$ dar. (h bedeutet die Konzen-

tration der H⁺-Ionen.) Die Ordinate ist $\log \frac{1}{i}$, wo i die Konzentration der Na⁺ oder K⁺-Ionen bedeutet. Die Versuche mit verschiedenen Salzen des Na⁺ oder K⁺ (Chloride, Azetate, Sulfate, Ziträte, Karbonate) sind an den verschiedenen Markierungszeichen kenntlich.

Jeder eingezeichnete Punkt gilt für diejenige Kombination von Alkali-Ionen + H⁺-Ionen, welche innerhalb 5 Minuten einen bestimmten Farben-

²⁾ Vgl. darüber Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 26, 28 (1920).

³⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 10 (1919); 12 (1920).

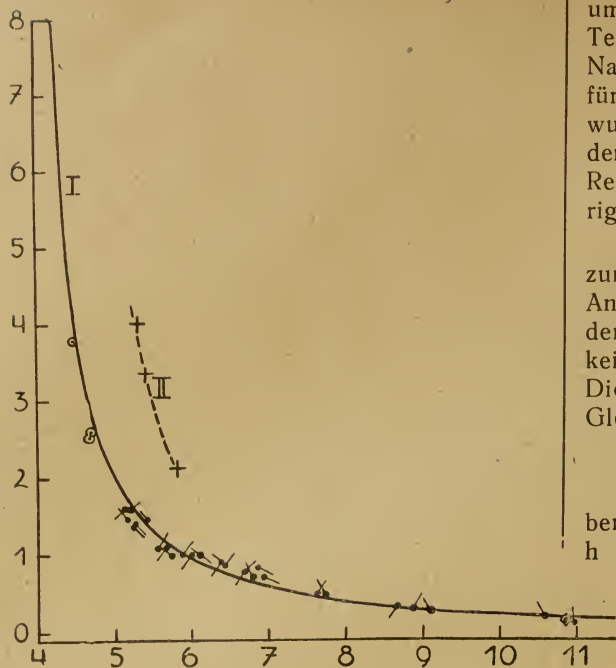


Fig. 1

Eine Lösung, welche die Wasserstoffionenkonzentration $h = 10^{-4}n$ hat, sonst aber keine Kationen enthält, erzeugt ein gewisse Farbenänderung des Kongorubin. Eine Lösung, deren $h < 10^{-4}$ ist, erzeugt die gleiche Farbenänderung, wenn man eine gewisse Menge Na- oder K-Ionen hinzufügt. Das Diagramm I zeigt, wieviel Alkalikationen man zu einer beliebigen H-Ionenmenge hinzufügen muß, damit die gleiche Wirkung stattfindet wie bei $h = 10^{-4}$ ohne Alkalikationen. Die Konzentration der Alkalikationen werde mit i bezeichnet. Die Abszisse stellt $\log \frac{1}{h}$ dar (die als p_H bekannte Größe), die Ordinate $\log \frac{1}{i}$ (was man entsprechend p_i nennen könnte). Die Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel mit den Asymptoten $\log \frac{1}{h} = 4,0$ und $\log \frac{1}{i} = -0,1$; das konstante Produkt der Koordinaten, bezogen auf die Asymptoten als Achsen des Koordinatensystems, ist $= 2,1$. Kurve II für Ca-Ionen.

○ Na-Azetat

• Na Cl

• K Cl

• K₂ SO₄

• K₂-Citrat

• Na₂ CO₃

◇ Gleiche Mengen Na₂ CO₃ und Na Cl

+ Ca Cl₂

umschlag hervorruft (s. den experimentellen Teil). Wie man sieht, liegen alle Punkte für Na- oder K-Salze auf einer Kurve, die Punkte für Ca-Salze auf einer anderen. Die letztere wurde noch nicht genauer verfolgt, weil wegen der Schwerlöslichkeit der Ca-Salze bei alkalischer Reaktion erst noch einige experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden müssen.

An der Na- bzw. K-Kurve bemerken wir zunächst, wie gesagt, die Belanglosigkeit des Anions und die große Abhängigkeit der Wirkung der Alkali-Kationen vom p_H . Diese Abhängigkeit folgt nun einem sehr merkwürdigen Gesetz. Die ausgezogene Kurve ist eine nach der Gleichung

$$\left(\log \frac{h_0}{h}\right) \cdot \left(\log \frac{i_0}{i}\right) = k \quad (1)$$

berechnete gleichseitige Hyperbel. Hier bedeutet h die H-Ionenkonzentration, i die Na- (oder K-)Konzentration. h_0 bedeutet diejenige h , welche bei völliger Abwesenheit von Alkalikationen, nach Versuchen mit HCl, den gleichen Farbenumschlag hervorbringt; h_0 ist $= 10^{-4,02}$.

Die im Abszissenpunkt 4,02 errichtete Ordinate ist also die eine Asymptote der Hyperbel. i_0 bedeutet den durch Extrapolation ermittelten Wert von i für eine unendlich kleine H-Konzentration. i_0 ist $= 10^{0,1}$. Die in der Höhe $\log \frac{1}{i} = -0,10$ errichtete Horizontale stellt daher die andere Asymptote der Hyperbel dar. k ist $= 2,10$.

Das Gesetz des Ionensynergismus für Alkali-Kationen und H-Ionen beim Kongorubin heißt also: alle diejenigen Kombinationen von H-Konzentrationen und Na-Konzentrationen haben gleiche Wirksamkeit, für welche die Gleichung (1) erfüllt ist. Sowohl aus der Figur, wie aus der am Schluß des experimentellen Teils gegebenen Uebersichtstabelle sieht man, daß die Lage der beobachteten Punkte nicht immer streng auf der berechneten Hyperbel liegt. Wir halten aber das in dieser ersten Mitteilung gewählte Objekt nicht für günstig, um zu entscheiden, ob es sich um Versuchsfehler handelt, oder ob das Gesetz nur angenähert gültig ist; darüber werden spätere Versuche an anderem Material Auskunft geben.

Die Konstante k hängt von verschiedenen Umständen ab. Die besondere Natur des Kolloids, sowie der Grad der Zustandsänderung, ferner auch die Natur der wirksamen Kationen bestimmen es. Da in unseren Versuchen das

Kolloid immer dasselbe ist, und da immer nur Na^+ bzw. K^+ -Salze betrachtet werden, und da ferner die erstrebte Zustandsänderung immer die gleiche ist, so bleibt k konstant. Auch h_0 und i_0 sind unter diesen Umständen konstante Größen; sie sind für die H^+ - bzw. Na^+ -Ionen charakteristische Parameter; durch sie kann die isolierte Wirkung der H^+ - und der Na^+ -Ionen gekennzeichnet werden. Die Gleichung (1) belehrt uns darüber, in welcher Weise man H^+ - und Na^+ -Ionen miteinander kombinieren muß, damit das Gemisch in seiner Wirksamkeit konstant bleibt.

Es ist sehr möglich, daß für die Kombination von H^+ - und Ca^{++} -Ionen ein ähnliches Gesetz gilt. Dagegen gilt für die Kombination von Na^+ und K^+ ein ganz anderes Gesetz, welches schon erwähnt wurde: alle diejenigen Mischungen von Na^+ und K^+ haben gleiche Wirksamkeit, für welche die Summe $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$ konstant ist. Diese Beobachtungen lassen sich, zunächst für das eine Objekt, das Kongorubin, in folgenden Leitsätzen zusammenfassen:

1. Jede einzelne Kationenart hat eine charakteristische Wirkungsstärke auf die Zustandsänderung, die für die H^+ -Ionen direkt experimentell bestimmt werden kann, für die Na^+ - oder K^+ -Ionen aber nur durch Extrapolation für eine unendlich kleine H^+ -Konzentration der Lösung ermittelt werden kann.

2. H^+ -Ionen und Na^+ - (oder K^+ -)Ionen im Gemisch beeinflussen ihre Wirksamkeit nicht nach einem additiven Gesetz; vielmehr gilt das Gesetz, daß alle diejenigen Kombinationen von H^+ und Na^+ untereinander gleiche Wirkung haben, für welche

$$\left(\log \frac{h_0}{h}\right) \cdot \left(\log \frac{i_0}{i}\right)$$

konstant ist. h bedeutet die Konzentrationen der H^+ -Ionen, i die der Alkali-Kationen.

Die Bedeutung der Konstanten h_0 und i_0 geht aus folgendem hervor: Bezeichnen wir den Zustand der (reversiblen) Kolloidlösung mit Z , so ist für ein Gemisch von H^+ -Ionen in der Konzentration h und Alkali-Kationen in der Konzentration i nebst beliebigen Anionen

$$Z = f(h, i).$$

Um aus dem Anfangszustand der rein wässrigen Lösung einen bestimmten Zustand z innerhalb einer gegebenen Zeit herbeizuführen, sei eine Mischung von H^+ -Ionen in der Konzentration h_z und von Alkali-Ionen in der Konzentration i_z erforderlich. Dann ist

$$h_0 = \lim h_z \text{ für } i = 0$$

und

$$i_0 = \lim i_z \text{ für } h = 0.$$

3. Na^+ und K^+ -Ionen verhalten sich im Gemisch so, als ob es ein und dieselbe Ionenart wäre.

4. Die Kombination von H^+ - und Ca^{++} -Ionen scheint einem ähnlichen Gesetz wie 2. zu folgen.

Experimenteller Teil.

Die Ausgangslösung des Kongorubin war stets eine 0,1 prozentige Lösung in Wasser. Als Puffer wurden benutzt: Azetat-, Phosphat- und Boratgemische, deren Zusammensetzung bei jeder Versuchsreihe einzeln beschrieben ist. Jede Versuchsreihe besteht aus einer Reihe von Röhrchen, von denen jedes vor Zusatz des Kongorubin eine Lösung von insgesamt 12 ccm enthält. Hiervon ist in den Versuchen mit Puffer je 1 ccm die Pufferlösung, 11 ccm bestehen aus Salzlösung und Wasser. Die Salz-mengen werden innerhalb jeder Reihe variiert und zwar stets in geometrischer Reihe; für größere Versuche meist mit dem Quotienten 1,5, für die definitiven feinen Reihen in der Regel mit dem Quotienten 1,25, gelegentlich noch feiner. Zum Schluß wurde in jedes Röhrchen 1 ccm der Kongorubinlösung zugegeben und beobachtet, in welchem Röhrchen der Reihe nach 5 Minuten die ursprünglich rote Farbe eine blauviolette Nuance erreicht hatte, die an einer stets in gleicher Weise hergestellten Lösung von Kristallviolett verglichen wurde. In den Protokollen bedeutet $<$: Das Röhrchen ist röter als das Vergleichsröhrchen mit Kristallviolett, $>$: ist blauer; $=$ bedeutet Gleichheit. Nachdem diese Beobachtung beendet war, wurde dasjenige Röhrchen, welches mit $=$ bezeichnet werden konnte, noch einmal zusammengesetzt, aber ohne Kongorubin, und p_H elektrometrisch gemessen. Die Methode wurde in der früher beschriebenen Weise⁴⁾ angewendet. In den Protokollen ist überall angegeben, wieviel Kubikzentimeter einer vermerkten Elektrolytlösung jedes Röhrchen enthielt. Jedes einzelne Röhrchen ist auf ein Volumen von 12 ccm aufgefüllt und dazu noch mit je 1 ccm Kongorubinlösung versetzt.

⁴⁾ L. Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration (Berlin 1914). Als Elektrode wurde die Birn-elektrode benutzt (Michaelis und Gyemant, Biochem. Zeitschr. 109, 165 (1920)); als Vergleichslösung „Standardazetat“, als Hilfelektrode die gesättigte Kalomelelektrode; ihre P. D. gegen die Standardazetat-elektrode wurde täglich neu bestimmt und betrug 514,7 bis 515,0 Millivolt. (Vgl. L. Michaelis und A. Krüger, Biochem. Zeitschr. 119, 307, 1921.)

I. Versuch mit HCl.

| | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| 1. Röhrchen Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0,00 n HCl ccm | 1,02 | 1,12 | 1,23 | 1,35 | 1,49 |
| Resultat | < | < | = | > | > |

Ergebnis: Der gewünschte Farbumschlag wird durch 1,23 ccm 0,001n HCl-Lösung hervorgerufen. Dies bedeutet, auf das Gesamtvolumen von 13 ccm ungerechnet, $h = 0,0000946$ n; $p_h = 4,02$.

Der Versuch wurde wiederholt mit gleichem Ergebnis angesetzt.

II. Versuche mit NaCl.

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| 2. Puffer: 1 Vol. 0,1 n Essigsäure + 4 Vol. 0,1 n Na-Azetat; hiervon je 1 ccm; ferner n NaCl-Lösung ccm | 0,15 | 0,25 | 0,37 | 0,55 | 0,78 |
| Resultat | < | = | > | > | > |

Das Röhrchen = entspricht einer definitiven NaCl-Konzentration von 0,02538 n. In demselben, vor Zusatz des Kongorubin gemessen, $p_h = 5,20$.

3. Puffer: 4 Vol. 0,1 n Na-Azetat + 5 Vol. 0,01 n Essigsäure.

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| n NaCl-Lösung | 0,80 | 1,00 | 1,25 | 1,56 |
| Resultat | < | = | > | > |

Das Röhrchen = entspricht 0,080 n NaCl; $p_h = 5,55$.

4. Puffer: 1 Vol. 0,1 n Na-Azetat + 0,62 Vol. 0,01 n Essigsäure.

| | | | | |
|------------|---|------|------|------|
| n NaCl ccm | 1 | 1,25 | 1,56 | 1,95 |
| Resultat | < | = | > | > |

Das Röhrchen = entspricht 0,100 n NaCl; $p_h = 5,88$.

5. Puffer: 3 Vol. m/15 Na_2HPO_4 + 7 Vol. m/15 KH_2PO_4 .

Der Kürze halber wird von hier an immer nur angegeben, wieviel Kubikzentimeter Salzlösung das mit = bezeichnete Röhrchen enthielt. Es ist in diesem Fall: 1,69 ccm n NaCl-Lösung. Daraus ergibt sich einschließlich der ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)Menge des Puffers, wenn das K^+ einfach als Na^+ mitgerechnet wird: 0,1365 n Na^+ ; $p_h = 6,43$.

6. Puffer: 5 Vol. m/15 Na_2HPO_4 + 5 Vol. m/15 KH_2PO_4 . Der = Effekt bei 2,07 ccm n NaCl; d. i. einschließlich der Alkaliionen des Puffers = 0,166 n; $p_h = 6,68$.

7. Puffer: 9 Vol. m/15 Na_2HPO_4 + 1 Vol. m/15 KH_2PO_4 .

Der = Effekt bei 3,90 ccm n NaCl, entsprechend (einschließlich Puffer-Ionen) 0,310 n Na^+ ; $p_h = 7,61$.

8. Puffer: 5,6 Vol. Na-Borat ($\text{NaO}, 1$ n) + 4,4 Vol. 0,1 n ClH .

Der = Effekt bei 6,09 ccm n NaCl, entsprechend (einschließlich Puffer-Ionen) 0,472 n Na^+ ; $p_h = 8,88$.

III. Versuche mit KCl.

8a. Puffer wie Versuch 2. Der = Effekt bei 0,25 ccm n KCl; entsprechend einschließlich Puffer = 0,02538 n K^+ ; $p_h = 5,14$.

9. Puffer wie 3. Der = Effekt bei 1 ccm n KCl; entsprechend einschließlich Puffer 0,080 n KCl; $p_h = 5,67$.

10. Puffer wie 4. Der = Effekt bei 1,25 ccm n KCl; entsprechend einschließlich Puffer 0,10 n K^+ ; $p_h = 6,00$.

11. Puffer wie 5. Der = Effekt bei 1,56 ccm n KCl; entsprechend 0,126 n KCl; $p_h = 6,43$.

12. Puffer wie 6. Der = Effekt bei 1,95 ccm n KCl; entsprechend 0,153 n K^+ ; $p_h = 6,70$.

13. Puffer: Borat + HCl wie 8. Der = Effekt bei 6,09 ccm n KCl, entsprechend = 0,472 n K^+ ; $p_h = 8,76$.

IV. Versuche mit K_2SO_4 .

14. Puffer wie 2. Der = Effekt bei 0,37 ccm m/2 Na_2SO_4 , entsprechend einschließlich Puffer 0,0346 n Na^+ ; $p_h = 5,44$; in einem 2. Versuch $p_h = 5,16$.

15. Puffer wie 3. Der = Effekt bei 1,0 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,080 n K^+ ; $p_h = 5,72$.

16. Puffer wie 4. Der = Effekt bei 1,25 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,10 n K^+ ; $p_h = 6,10$.

17. Puffer wie 5. Der = Effekt bei 1,69 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,136 n K^+ ; $p_h = 6,43$.

17a. Puffer wie 6. Der = Effekt bei 2,44 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,784 n K^+ ; $p_h = 6,79$.

18. Puffer wie 7. Der = Effekt bei 3,90 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,310 n K^+ ; $p_h = 7,73$.

19. Puffer wie 13. Der = Effekt bei 7,00 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,542 n K^+ ; $p_h = 9,12$.

20. Puffer: Borat (Sörensen) 5 Vol. + 0,1 n NaOH 5 Vol. Der = Effekt bei 7,87 ccm m/2 K_2SO_4 , entsprechend 0,631 n K^+ ; $p_h = 10,60$.

V. Versuche mit Kaliumzitat.

21. Puffer wie 2. Der = Effekt bei 1,75 ccm m/2 K_2 -Zitrat, entsprechend 0,140 n K^+ ; $p_h = 6,85$.

22. Puffer wie 3. Der = Effekt bei 2,53 ccm m/2 K_2 -Zitrat, entsprechend 0,197 n K^+ ; $p_h = 6,94$.

23. Puffer: Gleiche Vol. 0,1 n Essigsäure und 0,1 n Na-Azetat. Der = Effekt bei 1,25 ccm m/2 K_2 -Zitrat, entsprechend 0,10 n K^+ ; $p_h = 6,12$.

24. Nur K_2 -Zitrat $n/5$, 2,77 ccm, d. h. 0,426 n K'; $p_h = 5,24$.

24a. Ebenso angesetzt; 2,47 ccm K_2 -Zitrat; entsprechend 0,038 n K'; $p_h = 5,26$.

VI. Versuche mit Na-Azetat.

24b. Es wurde eine Mischung von 4 Vol. 0,1 n Essigsäure und 1 Vol. 0,1 n Na-Azetat hergestellt. Hiervon wurden ohne Zusatz anderer Elektrolyte variierte Mengen mit Wasser auf 13 ccm aufgefüllt und dazu wie sonst je 1 ccm Kongorubin gegeben. p_h ist in allen diesen Röhren praktisch gleich. Der = Effekt trat ein bei 0,11 ccm des Gemisches; entsprechend 0,000109 n Na'; $p_h = 4,47$.

25. Ähnlich wie 24., mit einem Gemisch von gleichen Vol. 0,1 n Essigsäure und 0,1 n Na-Azetat. Der = Effekt bei 0,75 ccm Azetatmischung, entsprechend 0,00289 n Na'; $p_h = 4,69$; in einem zweiten Versuch bei $p_h = 4,70$; 0,00238 n Na; ferner bei $p_h = 4,60$; 0,000092 n Na.

VII. Versuche mit $CaCl_2$.

26. Puffer wie 2. Der = Effekt bei 1,56 ccm m/2000 $CaCl_2$, entsprechend 0,00010 äquivalent-normal an Ca; $p_h = 5,30$.

27. Puffer wie 3. Der = Effekt bei 0,56 ccm m/200 $CaCl_2$, entsprechend 0,00043 äquivalent-normal an Ca; $p_h = 5,40$.

28. Puffer wie 4. Der = Effekt bei 1,48 ccm m/200 $CaCl_2$, entsprechend äquivalent-normal an Ca; $p_h = 5,80$.

VIII. Versuch, welcher die völlige Vertretbarkeit des Na' durch K' zeigen soll:

29. Puffer wie 3. Farbumschlag bei 0,55 ccm von n NaCl-Lösung, bei 0,55 ccm von n $\frac{K_2SO_4}{2}$, und von einer zu gleichen Teilen gemischten Lösung von beiden ebenfalls bei 0,55; Kombination von NaCl und KCl ergibt dasselbe Resultat wie NaCl oder KCl allein.

IX. Versuche mit Na_2CO_3 .

31. Der = Effekt war bei 10,0 ccm m/2 Na_2CO_3 , entsprechend 0,775 n Na'-Lösung; $p_h = 10,96$.

32. Bei einer Mischung n NaCl + n $\frac{Na_2CO_3}{2}$ zu gleichen Teilen trat der = Effekt ein bei 9,4 ccm, entsprechend Na' = 0,730 n; $p_h = 10,86$.

Uebersichtstabelle.

Der gewünschte Farbumschlag wird bei dem in der ersten Spalte notierten p_h durch die in der zweiten Spalte verzeichnete Salzkonzentration i hervorgebracht, ausgedrückt in Äquivalentgehalt pro Liter. Die dritte Spalte gibt $\log \frac{1}{i}$ oder p_i . Die vierte Spalte gibt das Produkt $\log \frac{h_o}{h} \cdot \log \frac{i_o}{i}$, wo $\log h_o = -4,02$ und $\log i_o = +0,10$ gesetzt ist.

| $\log \frac{1}{h} = p_h$ | i | $\log \frac{1}{i} = p_i$ | $\log \frac{h_o}{h} \cdot \log \frac{i_o}{i}$ |
|---|----------|--------------------------|---|
| NaCl | | | |
| 5,20 | 0,0254 | 1,60 | 2,00 |
| 5,55 | 0,0800 | 1,10 | 1,84 |
| 5,88 | 0,101 | 1,00 | 2,05 |
| 6,43 | 0,137 | 0,87 | 2,33 |
| 6,68 | 0,166 | 0,78 | 2,34 |
| 7,61 | 0,310 | 0,51 | 2,19 |
| 8,88 | 0,472 | 0,33 | 2,09 |
| KCl | | | |
| 5,14 | 0,0254 | 1,60 | 1,90 |
| 5,67 | 0,0800 | 1,10 | 1,88 |
| 6,00 | 0,101 | 1,00 | 2,18 |
| 6,43 | 0,126 | 0,90 | 2,41 |
| 6,70 | 0,153 | 0,82 | 2,46 |
| 8,76 | 0,472 | 0,33 | 2,04 |
| K_2SO_4 | | | |
| 5,16 | 0,0346 | 1,46 | 1,68 |
| 5,72 | 0,0800 | 1,10 | 2,04 |
| 6,10 | 0,101 | 1,00 | 2,29 |
| 6,43 | 0,137 | 0,87 | 2,33 |
| 6,79 | 0,184 | 0,74 | 2,32 |
| 7,73 | 0,310 | 0,51 | 2,26 |
| 9,12 | 0,542 | 0,27 | 1,89 |
| 10,60 | 0,631 | 0,20 | 1,98 |
| K_2 -Zitrat | | | |
| 6,12 | 0,100 | 1,00 | 2,31 |
| 6,85 | 0,140 | 0,85 | 2,69 (?) |
| 6,94 | 0,197 | 0,71 | 2,36 |
| 5,24 | 0,042 | 1,38 | 1,71 |
| 5,26 | 0,038 | 1,42 | 1,88 |
| Na-Azetat | | | |
| 4,47 | 0,000169 | 3,77 | 1,74 |
| 4,69 | 0,00289 | 2,54 | 1,77 |
| 4,70 | 0,00238 | 2,62 | 1,85 |
| Na_2CO_3 | | | |
| 10,96 | 0,775 | 0,11 | 1,48*) |
| Gemisch von gleichen Mengen $\frac{1}{2} Na_2CO_3 + NaCl$ | | | |
| 10,86 | 0,73 | 0,14 | 1,51 |
| $\frac{1}{2} CaCl_2$ | | | |
| 5,30 | 0,00010 | 4,00 | |
| 5,40 | 0,00043 | 3,37 | |
| 5,80 | 0,0074 | 2,13 | |
| HCl | | | |
| 4,02 | — | — | |

Nach graphischer Mitteilung scheint der günstigste Wert für $\log \frac{h_0}{h} \cdot \log \frac{i_0}{i} = 2,1$ zu sein.

Die nicht unerheblichen Schwankungen um diesen Mittelwert fallen kaum außerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Um z. B. den mit *) bezeichneten Wert (1,48) auf 2 zu bringen, hätte statt der Na_2CO_3 -Menge von 0,775 n ge-

funden werden müssen 0,65 n. In Anbetracht des Umstandes, daß wir überall die Konzentration der Na-Ionen gleich der des Na-Salzes setzen, also stets totale Dissoziation und volle Aktivität der Na-Ionen annehmen, was zweifellos einen kleinen Fehler in sich schließt, müssen wir diese Abweichungen als geringfügig betrachten.

Ueber substantive Baumwollfärbung.

Von Rudolf Auerbach (Probsteuben b. Leipzig).

(Eingegangen am 4. August 1921.)

Im folgenden seien einige kolloidchemische Versuche an substantiven Farbstoffen mitgeteilt. Es wurden Diffusionsversuche angestellt und Baumwolle mit Kaliumbichromat verschiedenen Dispersitätsgrades gefärbt. Die Farbstoffe wurden mir von Herrn Willy Vogel, von der hiesigen Vertretung der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

Die Diffusionsgeschwindigkeit.

Dieselbe ist schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Krafft und Preuner¹⁾ schließen auf Grund von Dialysier-Versuchen auf den kolloiden Charakter dieser Farbstoffgruppe, Haller und Nowak²⁾ zeigen durch Ultramikroskopie und Dialyse, daß diese Farbstoffe an der Grenze von kolloider und molekularer Zerteilung stehen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Diffusionsgeschwindigkeiten einer Anzahl Farbstoffe wiedergegeben. Die Zahlen bedeuten die zurückgelegten Millimeter nach verflossener 24, 36, 60 und 84 Stunden. Die Farbstoffe diffundierten mit einer Konzentration von 0,1 Proz. gegen eine vierprozentige Gelatine-Gallerte in Reagenzgläsern bei einer Temperatur von 20 ± 1 Grad Celsius. Als molekularer Vergleichsfarbstoff diente Kristallviolett von den Konzentrationen 0,1, 0,05 und 0,01 Proz.

Die Tabelle ist in zwei große Teile geteilt, in denen die in der Wärme aufziehenden substantiven Farbstoffe von den schon in der Kälte aufziehenden getrennt sind, gemäß den

Färbvorschriften der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation³⁾.

Man ersieht aus den Zahlen die Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur die in der Wärme aufziehenden substantiven Farbstoffe einen geringeren Dispersitätsgrad haben (nämlich 0,9 mm pro Tag im Durchschnitt) gegenüber den in kalter Flotte aufziehenden (3,6 mm pro Tag im Durchschnitt).

Was nun den Fehler anbelangt, der durch falsche Konzentration infolge unreiner Farbstoffpräparate und infolge nicht zu vermeidender teilweiser Koagulation bei einigen wenigen Lösungen in die Messung eingeht, so sieht man aus der Tabelle, daß die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration viel geringer ist als die vom Dispersitätsgrad, eine Tatsache, die sich übrigens auch aus der Einstein'schen Formulierung der Diffusionsgleichung ableiten läßt. So bedingt eine Variation der Konzentration von Kristallviolett im Verhältnis 1:10 eine Aenderung der Diffusionsgeschwindigkeit um etwa 30 Proz., während die beiden Farbstoffgruppen sich im Durchschnitt allein schon um 30 Proz. unterscheiden und der gleichkonzentrierte Vergleichsfarbstoff hat eine 13- bzw. 3fach größere Diffusionsgeschwindigkeit als die beiden Farbstoffgruppen.

Kaliumbichromat als substantiver Farbstoff.

Um die offenbar sehr maßgebende Rolle, die der Dispersitätsgrad bei diesen Färbvorgängen spielt, noch weiter zu beleuchten, wurde Baumwolle in Alkohol-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung mit jeweils

¹⁾ F. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 32, 1608 (1899).

²⁾ R. Haller u. A. Nowak, Kolloidchem. Beih. 13, 61 (1920); siehe weitere Literatur bei Wo. Ostwald, Grundriß, 6. Aufl., S. 279.

³⁾ Die Farbstoffe der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Band 2: Baumwolle und andere vegetabilische Fasern (Berlin 1914).

Tabelle: Diffusionsgeschwindigkeiten.

A. In der Wärme aufziehende Farbstoffe:

| | 24 Stunden | 36 Stunden | 60 Stunden | 84 Stunden |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Kolumbia-Grün B | n. m. | n. m. | 0,1 | 0,1 |
| Kolumbia-Schwarzgrün D | n. m. | n. m. | 0,5 | 0,5 |
| Azo-Blau | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 1,0 |
| Benzo-Purpurin 4 B | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| Toluylen-Orange G | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| Kongo-Korinth G | 0,5 | 0,6 | 1,0 | 1,3 |
| Benzo-Purpurin 6 B | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 |
| Kolumbia-Gelb | 0,6 | 0,8 | 1,1 | 1,3 |
| Kolumbia-Bordeaux B | 0,8 | 1,0 | 1,3 | 1,5 |
| Kongo | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |
| Chicago-Blau RW | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 2,0 |
| Azeto-Purpurin 8 B | 1,2 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| Brillant-Kongo G | 1,3 | 1,6 | 2,1 | 2,5 |
| Mikado-Orange GO | 1,5 | 1,8 | 2,0 | — |
| Kolumbia-Violett R | 1,5 | 1,8 | 2,0 | 2,2 |
| Naphthogen-Blau 2 R | 1,8 | 2,0 | 2,6 | 3,0 |
| Benzo-Purpurin 10 B | 1,9 | 2,2 | 3,0 | 3,6 |

B. In der Kälte aufziehende Farbstoffe:

| | | | | |
|--------------------------------------|-----|------|------|------|
| Brillant-Purpurin R | 1,4 | 1,7 | 2,2 | 2,5 |
| Kolumbia-Echtscharlach 4 B | 1,6 | 2,0 | 2,7 | 3,2 |
| Kongo-Rubin | 2,1 | 2,5 | 3 | — |
| Brillant-Kongoblau 2 RW | 2,1 | 2,5 | 3,3 | 4 |
| Kongo-Reinblau | 2 | 3 | 4,5 | 5 |
| Chicago-Blau 6 B | 2,2 | 3 | 4 | 5 |
| Kolumbia-Blau G | 2,7 | 3,5 | 4,0 | 4,5 |
| Solamin-Rot 8 BL | 3,0 | 3,8 | 5 | 6 |
| Gold-Gelb 3 G | 3,0 | 4 | 6 | 7 |
| Kolumbia-Schwarz HWD B | 3,1 | 4 | 6 | 7 |
| Curcumin S | 3,5 | 4,5 | 6 | — |
| Chrysophenin G | 6 | 7 | 8 | 10 |
| Sambesi-Schwarz D | 6 | 7 | 9 | 10 |
| Heliotrop 2 B | 6 | 8 | 11 | 13 |
| Erika BN | 9 | 10,5 | 12,0 | 17,5 |

C. Hochdisperser Vergleichsfarbstoff:

| | | | | |
|-----------------------------------|----|----|----|----|
| Kristallviolett 0,1 proz. | 12 | 15 | 17 | 19 |
| „ 0,05 „ | 10 | 13 | 15 | 17 |
| „ 0,01 „ | 9 | 11 | 13 | 15 |

derselben Menge Kaliumbichromatlösung versetzt. Das Bichromat, das der Chemiker gewiß nicht als Farbstoff anspricht, ist bekanntlich in Alkohol schwer löslich und erhält in zunehmend mehr Alkohol enthaltenden wässrigen Lösungen einen immer geringeren Dispersitätsgrad. Wäscht man dann die gefärbte Baumwolle mit dem Alkohol-Wasser-Gemisch der Flotte aus, so hinterbleibt bei reinem Wasser keine Färbung, bei zunehmenden Alkoholgehalt jedoch zieht immer mehr Bichromat auf die Faser, bis dann ein Maximum erreicht wird. Von jetzt an nimmt mit weiter steigendem Alkoholgehalt die Färbung wieder ab. Das Kaliumbichromat ist bereits in der Flotte koaguliert und grobdisperse Flotten färben bekanntlich nicht.

Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung dieser Versuche. Als Abszisse ist der Alkoholgehalt in Volumprozenten aufgetragen und als Ordinate die Stärke der Färbung.

Die Messung der aufgezogenen Farbstoffmenge geschah folgendermaßen: Durch Vergleich mit Graukarten bestimmter Absorption der Farbnormen von Wi. Ostwald unter einem Farbfilter, das die Komplementärfarbe der zu messenden Farbe besitzt (im obigen Falle Nr. 3 des Farbmessers), kann man den Absorptionskoeffizienten der gefärbten Faser in dem Durchlaßgebiet des angewandten Filters genügend genau bestimmen und hat darin ein Maß für die aufgezogene Farbstoffmenge.

Die Farbe des Maximums entspricht etwa dem Gelb 04 ga der Wi. Ostwald'schen Farb-

normen. Da die ungefärbte Baumwolle bereits nicht ganz weiß ist, wurde dieser schwarze Anteil (25 Proz.) von den Werten dieser Versuchsreihe abgezogen.

Diese Färbung mit Kaliumbichromat ist verschieden von der durch Suspensionen etwa von Bleichromat u. a., bei denen mikroskopische Kriställchen auf der Oberfläche hängen [L. Vignon⁴⁾]. Die Faser sieht nach der Kaliumbichromat-Färbung auch bei hohen Vergrößerungen (900) noch einheitlich gefärbt aus wie die mit einem Farbstoff hervorgerufene.

Die weiteren Daten dieser Versuchsreihe sind:

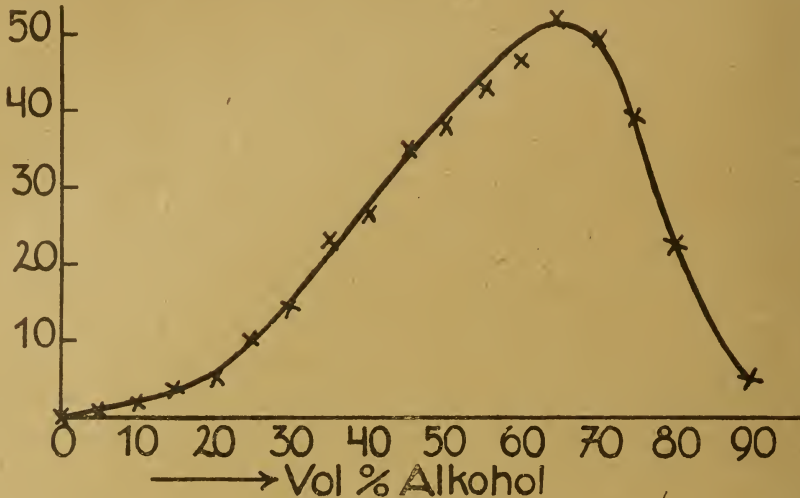
Temperatur: $15,0 \pm 0,1$ Grad.

Konzentration des Kaliumbichromats: 1 Proz.

Färbedauer: 1 Stunde.

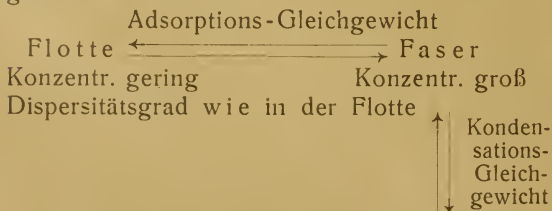
Gesamtvolum der Versuchslösungen: Je 30 ccm.

Die Baumwolle wurde in $2,5 \times 5$ cm großen Tuchstücken vom durchschnittlichen Gewicht $= 0,175$ g angewandt.



Theoretisches.

Fragen wir uns nach der Bedeutung bzw. nach dem Vorteil, den ein Farbstoff von dem oben gemessenen mittleren Dispersitätsgrad besitzt, so müssen wir uns den Färbeprozess bei direkten Farbstoffen vor Augen führen. Man kann denselben als Folge zweier Gleichgewichte darstellen.



Dispersitätsgrad geringer als in der Flotte.

Zuerst tritt ein reines Adsorptionsgleichgewicht zwischen Faser und Flotte ein und dann findet auf der Faser infolge der erhöhten Konzentration und infolge des

Salzzusatzes eine Koagulation statt. Durch diesen letzteren Vorgang wird der osmotische Gegendruck, der vom adsorbierten Farbstoff ausgeübt wird, und der das Adsorptionsgleichgewicht bedingt, vermindert und dadurch verschiebt sich dieses nach rechts. Das reine Adsorptionsgleichgewicht ist vollkommen reversibel und kann allein noch keine brauchbare Färbung liefern, außer in dem möglichen Grenzfall, daß es praktisch rechts liegt. Die mehr oder weniger vollkommene Irreversibilität des zweiten Kondensationsgleichgewichtes führt dann erst zu einer echten Färbung.

Hiermit steht nun der in den Diffusionsgeschwindigkeiten gemessene Zerteilungsgrad in gutem Einklang. Er stellt offenbar das Optimum dar, einerseits der größten Änderung des osmotischen Druckes durch eine möglichst geringe Verschiebung im Zerteilungsgrad, die im höchstdispersen molekularen Gebiet liegt, und andererseits des geringstmöglichen osmotischen Absolutwertes, der praktisch schon im kolloiden Zerteilungsgrade erreicht wird.

⁴⁾ L. Vignon, Compt. rend. 148, 1329—1331 (1909), und 150, 472—474 (1910). Referate darüber Koll.-Zeitschr. 6, 126, und 7, 62.

Das Kondensationsgleichgewicht bedingt auch die häufigen Farbverschiebungen, die die gefärbte Faser gegenüber der Flotte zeigt, wie es beispielsweise das Kongorubin zeigt [R. Haller]⁵⁾.

Zusammenfassung.

Es werden die Diffusionsgeschwindigkeiten einer Anzahl substantiver Farbstoffe gemessen, aus denen sich für kaltaufziehende eine durchschnittliche Geschwindigkeit von 3,5 mm pro Tag in 0,1prozentiger Lösung bei 20° ergibt, gegenüber für warmaufziehende unter denselben Diffusionsbedingungen 0,9 mm.

Ferner wird gezeigt, daß auch ein gewöhnliches anorganisches Salz, wie Kaliumbichromat, sofern es nur durch Alkohol-Wasser-Gemische in mittlere Zerteilungsgrade gebracht wird, in diesen Lösungen auf Baumwolle aufzieht.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für freundliche Ratschläge danken.

Leipzig, Juli 1921.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität.

⁵⁾ R. Haller, Koll.-Zeitschr. 27, 188 (1920).

Dielektrizitätskonstanten kolloider Lösungen.

Von Rudolf Keller (Prag).

(Eingegangen am 4. Juli 1921.)

In verschiedenen Aufsätzen dieser Zeitschrift¹⁾ und an anderer Stelle habe ich mich mit Dielektrizitätskonstanten kolloider Stoffe beschäftigt. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ist aus zwei Hauptgründen von Bedeutung. Wir wissen aus der Theorie von Nernst-Thomson (1893) und aus den sie bestätigenden Untersuchungen von Walden (1905—1920), daß die Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit jener Faktor ist, der ihre Dissoziationskraft bestimmt, und zwar steigt die Dissoziationskonstante der Lösungsmittel mit der dritten Potenz ihrer Dielektrizitätskonstante (P. Walden), so daß die Dissoziationskonstante eines Salzes in Benzaldehyd (Dielektrizitätskonstante 15) nur ein Tausendstel ist von der Dissoziationskonstante in Wasser (Dielektrizitätskonstante 81). In niedrig dielektrischen Medien, die namentlich in Organismen und unter hydratisierten Kolloiden häufig anzutreffen sind, ist also die Dissoziation und damit die chemische Reaktionsfähigkeit des Gelösten stark herabgedrückt, in anderen Medien von nur wenig höherer Dielektrizitätskonstante z. B. frischem Menschen Serum (Dielektrizitätskonstante 85) die chemische Reaktionsfähigkeit erheblich verstärkt. Der zweite, in dieser Zeitschrift bereits hervorgehobene Hauptgrund, weshalb die Ermittlung der Dielektrizitätskonstante von großer Bedeutung ist, ergibt sich (nach Coehn) aus der Tatsache, daß bei der Berührung Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden. So-

fern also nicht stärkere chemische Ionenladungen gegenwirken — Basizität oder Azidität des Dispersionsmittels — so lädt sich ein höher dielektrisches Kolloid positiv und wandert zur Anode, ein niedrig dielektrisches umgekehrt.

Die Untersuchung hochvisköser Stoffe, die überdies Elektrolyte enthalten, ist mit einigen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet. Alle in der Literatur vorliegenden genauen Messungen von Dielektrizitätskonstanten betreffen ausschließlich Isolatoren.

Nach dem Verfahren von Dru de kann man zwar auch die Dielektrizitätskonstante von Leitern geringer Leitfähigkeit bestimmen, jedoch werden die Messungen um so ungenauer, je größer die Leitfähigkeit ist. Genaue Bestimmungen erfordern große Uebung und Mittelbildung aus zahlreichen Messungen.

Man nimmt gewöhnlich an, daß die einzelnen Komponenten einer Mischung durch einfache lineare Proportionalität die Dielektrizitätskonstante der Mischung erzeugen. Für Wasser-alkohol, Benzol-Alkohol stimmt dies annähernd. Für Rohrzucker in wässriger Lösung ergaben sich bereits beträchtliche Differenzen:

Tab. I Rohrzucker in Wasser

| Zucker | Dielektrizitätskonstanten |
|--------|---------------------------|
| 0 | 81 |
| 10 | 79,5 |
| 20 | 74 |
| 30 | 67 |
| 40 | 60 |
| 56 | 49 |
| 60 | 39 |
| 100 | 5 |

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 26, 173 (1920); 27, 255 (1920); Biochem. Zeitschr. 115, 134 (1921); Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 338 (1921).

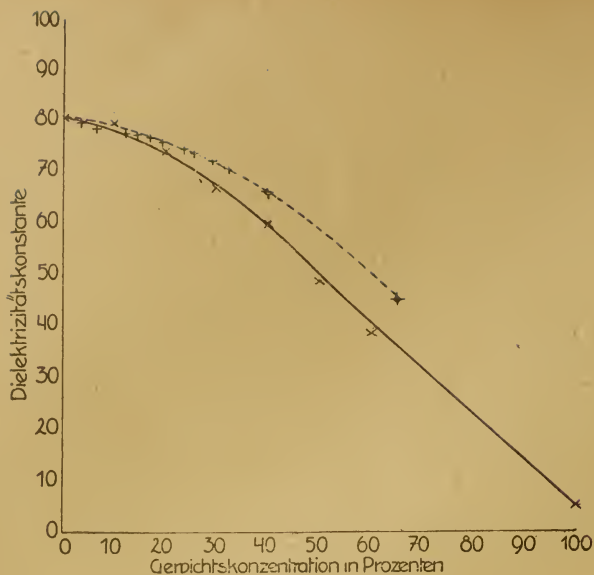


Fig. 1

Viel stärker sind die Abweichungen bei stark hydratisierten Kolloiden vom Typus der Gelatine. Untersucht wurde zuletzt eine rein weiße, aber noch kalkhaltige Speisegelatine französischen Ursprungs (Qualité superfine)

Gelatine in Wasser.

Tab. II

| % | Dielektrizitätskonstanten |
|------|---------------------------|
| 1,9 | 74, |
| 4,8 | 67,5 |
| 5,8 | 66 |
| 6,7 | 66 |
| 9,1 | 61 |
| " | 65 |
| 13,0 | 58 |
| 16,6 | 53 |
| " | 51,7 |
| 30 | 48 |
| 50 | 44 |
| 100 | 5,6 |

Noch stärker ist das Mißverhältnis bei der Auflösung von festem Eieralbumin (chem. rein. Kahlbaum) in Wasser

1% D. K. 72
2% D. K. 59

Die beobachteten Werte sind in Fig. 2 durch x kenntlich gemacht. Sie lassen sich durch die angezogene Kurve gut ausgleichen. Zum Vergleich sind die von S. A. Harrington [Phys. Rev. 21, 8, 581 (1916)] nach der Nernst'schen Methode gemessenen und zwei von Drude nach dessen Methode [Zeitschr. f. phys. Chem. 23,

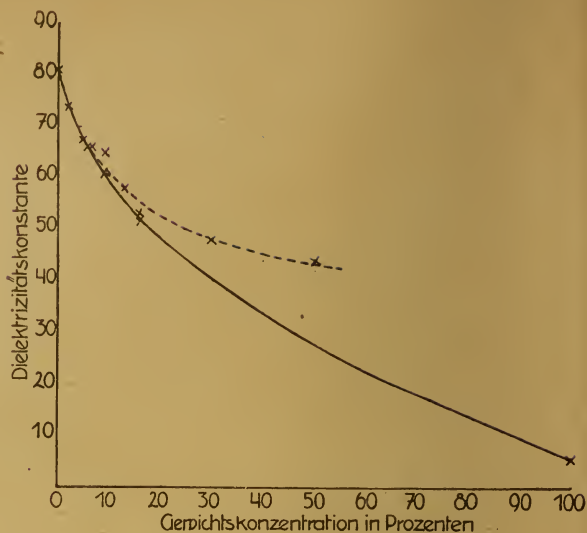


Fig. 2

267 (1897)] gemessene Werte²⁾ eingezeichnet. Sie lassen sich durch die --- Linie ausgleichen, die von der unseren ein wenig abweicht.

Am überraschendsten ist der Einfluß des gelösten Kolloids bei Metallkolloiden, von denen nur zwei Proben Goldkolloid untersucht wurden, hergestellt nach der Keimethode von Zsigmondy. Wenn man in Betracht zieht, wie gering die vorhandenen Substanzmengen an Gold selbst bei den stärksten Goldkolloidlösungen sind, so wird man nicht leicht eine Erklärung finden für die große Änderung der Dielektrizitätskonstante.

Nr. 1 (dunkelrot, sehr konzentriert, enthält alle möglichen Teilchengrößen)

D. E. K. = $60,0 \pm 1$

Nr. 2 (hellrot, schwächer konzentriert)

D. E. K. = 72

Beim Albumin ist es bemerkenswert, daß die natürlichen Eiweißlösungen der Organismen gewöhnlich eine viel höhere Dielektrizitätskonstante haben, als ihnen nach den Eiweißkurven zukommen sollte, z. B. frisches Blutserum mit etwa fünf Proz. Eiweißgehalt — wie er-

²⁾ Bis zu 17 prozentiger Konzentration lassen sich die Beobachtungen sehr gut durch die stark angezogene Kurve ausgleichen, die gegen den sehr genau bestimmten Wert der Dielektrizitätskonstante der festen Gele hinzieht. Die Punkte 30 Proz. und 50 Proz. liegen abseits, lassen sich event. als auf der --- Linie liegend deuten. Ob dieser Linie Realität zukommt, ist unsicher, da die Messungen bei so hoher Konzentration mit großen Schwierigkeiten verbunden sind.

wähnt — sogar eine höhere als Wasser. Eiereiweiß mit rund zehn Proz. Albumingehalt eine Dielektrizitätskonstante von 68, Speichel mit nicht ganz ein Proz. Eiweiß die Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers. Es sieht so aus, als ob die Säfte und Sekrete der Organismen noch ein unbekanntes Etwas enthielten, das eine viel höhere Dielektrizitätskonstante als Wasser besitzt. Wenn das Serum solche hoch dielektrische Phasen besitzt, so würde es erklärlich werden, daß die Glukose und die Fettsäuren in ihm bei gewöhnlicher Temperatur so unvergleichlich reaktionsfähiger, oxydationsfähiger und reduktionsfähiger sind als in wässriger Lösung. Diesen Dingen nachzugehen, wird den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden, heute schon läßt sich sagen, daß bloßes „Inaktivieren“ des Serums durch Schütteln oder durch kurzes Erwärmen auf 50 Grad die Dielektrizitätskonstante des Serums herabdrückt und zwar auf etwa 53, ebenso gewisse Krankheiten, z. B. Nephritis.

Im Blutserum ist von Paul Ehrlich ein Bestandteil aufgefunden worden, den er „Komplement“ genannt hat, der biologisch ungewein scharf reagiert, chemisch jedoch trotz intensivster diesem Zwecke gewidmeter jahrzehntelanger Forschungsarbeit bisher nicht identifiziert werden können. Man hat Grund zu der Annahme, daß das „Komplement“ irgendwie mit einer Globulinfraktion des Serums im Zusammenhang steht; im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll versucht werden, einzelne Serumbestandteile isoliert auf ihre Dielektrizitätskonstante zu untersuchen, wenn sich dies verwirklichen läßt. Nach den bisher vorliegenden rohen Messungen scheint es, daß das „Komplement“ und die hohe Dielektrizitätskonstante des Serums mit einem bestimmten Dispersitätsgrad eines Serumkolloides in Zusammenhang stehen. Vielleicht bringen für den Herbst geplante Ultrafiltrationsversuche einige Aufklärungen.

Im Anschluß an diese Experimente sei es mir gestattet, auf Versuche eines deutsch-amerikanischen Autors, R. Beutner³⁾ hinzuweisen, der in Loeb's Laboratorium Hunderte von Potentialmessungen an Konzentrationsketten angestellt hat, die als Mittelstück zwischen verdünnter und konzentrierter Säure, Base oder Salzlösung eine von Beutner als „Oelphase“

³⁾ R. Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben und ihre künstliche Nachahmung durch synthetische organische Substanzen. (Verlag Enke, Stuttgart 1920.)

bezeichnete schlecht leitende Schicht hatten, z. B. den eingangs erwähnten Benzaldehyd und andere niedrig dielektrische Dispersionsmittel. Hierbei stellte es sich heraus, daß — ähnlich wie es schon früher Macdonald beim tierischen Nerven als Mittelstück fand — es gleichgültig ist, ob auf der einen Seite Säure, Base oder Salz sich befindet, der positive Pol ist immer auf derselben Seite, nur wenn Beutners „Oelphase“ statt sauer basisch war, z. B. mit Toluidin als Mittelstück, kehrte sich der Pol um, wieder gleichgültig, ob die Konzentrationskette aus Säure, Base oder Salz bestand. Beutners Experimente lehren auch kolloidchemisch Neues; zunächst an besonders sinnfälligen Beispielen die alte Erkenntnis der klassischen Elektrochemie, daß nicht dissoziierte Verbindungen weder als Säuren, Basen noch als Salz wirken. Darüber hinaus geben sie eine neue Komponente elektrostatischer Oberflächenwirkung zu erkennen, deren Richtung neben der Differenz der Dielektrizitätskonstanten von der Ladung des Dispersionsmittels, ob sauer oder basisch, am stärksten beeinflußt wird. Bei dieser Beobachtung muß daran erinnert werden, daß Walden bei seinen vorerwähnten Untersuchungen über den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Dissoziation gefunden hat, daß die niedrig dielektrischen Lösungsmittel nicht nur nicht dissoziieren, sondern daß sie nach bestimmten quantitativ zutreffenden Regeln im Gegenteil assoziieren, also in unserer Terminologie kolloide Lösungen erzeugen. Daß dies in der Tat zutrifft, ist den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ aus den ausgedehnten experimentellen Untersuchungen eines anderen von Walden unabhängigen russischen Forschers P. P. von Weimarn bekannt, der mit Hilfe niedrig dielektrischer Dispersionsmittel so ziemlich alle Substanzen in kolloider Verteilung erzeugte. Wir erkennen jetzt, daß Beutner, in dessen Buch die Bezeichnungen kolloid oder Dielektrizitätskonstante nicht vorkommen und dem in den Kriegsjahren Walden's Veröffentlichungen nicht zugänglich gewesen sein dürften, ganz unbefangen eine Art umgekehrter Walden-Experimente vorgeführt hat. Während Walden die Dielektrizitätskonstante und hierauf die Dissoziation gemessen und verglichen hat, stellte Beutner fest, daß die stärksten Elektrolyte in gewissen Dispersionsmitteln ihre Dissozilierbarkeit verlieren, woraus wieder auf die niedrige Dielektrizitätskonstante seiner „Oelphase“, seiner Apfeloberhautschicht (Cuticula) und seiner Ner-

venoberfläche zurückgeschlossen werden kann. Beutner hat also gewissermaßen eine Methode vorgeführt, nach welcher die Dielektrizitätskonstante mikroskopisch dünner Schichten wenn nicht gemessen, so doch geschätzt werden kann. Meine eigenen Beobachtungen stimmen mit Beutner's Resultaten überein, sind aber nicht so zwingend und nicht quantitativ ausgearbeitet. Ich habe gefunden, daß Methylenblau in kolloider Lösung keine Base und Kongorot keine Säure mehr ist, eine Beobachtung, die man vielleicht nicht länger bezweifeln wird, da in Beutner's Anordnung Kalilauge mit negativer Ladung und Schwefelsäure mit positiver Ladung auftritt. Ferner habe ich schon früher beschrieben, daß die Cuticula der Blätter und Früchte, ferner die unverletzte Oberfläche der Nerven stets sauer (anodisch) reagiert, auch dies in unbewußter Uebereinstimmung mit Beutner's Regeln und Beobachtungen.

Nach Walden's und Beutner's Untersuchungen wird es uns klar, weshalb die technische Praxis als flüssige elektrische Isolierungsmittel Stoffe mit niedriger Dielektrizitätskonstante und unter den festen Isolatoren vorwiegend Kolloide verwendet. Man müßte es theoretisch für möglich halten, daß gut gereinigtes Wasser, abgeschlossen von Luft und Kohlensäure, denselben Dienst leisten könnte, da es eine äußerst geringe Leitfähigkeit besitzt. Aber im Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante lösen sich alle Stoffe, Glaswände, Porzellan, Luft, Kohlensäure leicht, dissoziieren und machen es leitend. In Stoffen mit niedriger Dielektrizitätskonstante lösen sich zunächst die Elektrolyte viel schwerer, dissoziieren aber nicht, sondern assoziieren sich, d. h. sie werden in der Sprache der Kolloidchemie kolloid gelöst. Auch Kolloide leiten wohl konvektiv die Elektrizität, aber nur in sehr geringem Maße. Dies ist vermutlich eine Hauptursache der Isolareigenschaften der niedrig dielektrischen Stoffe: ihre Tendenz, nur kolloide Lösungen zu bilden. Was beim Wasser die Ausnahme ist, die kolloide Dispersion, erscheint bei Benzol und Aether als die Regel und man versteht, daß die technischen Isolatoren, auch die festen, größtenteils Kolloide sind. Der kolloide — in Walden's Terminologie der assoziierte — Zustand der Materie mit seiner ge-

ringen Zahl von Elektrizitätsträgern bildet einen Gegensatz zum Elektrolyten, zum dissoziierten und ionisierten Zustand der Materie.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich folgende Zusammenfassung:

1. Lösungen hydratisierter Kolloide vom Typus Gelatine, Eiweiß zeigen unter gewissen Umständen abnormal niedrige Dielektrizitätskonstanten, noch mehr Goldkolloidlösungen.

2. Die elektrolythaltigen Kolloidlösungen in natürlichen Organismen zeigen bisweilen abnorm hohe Dielektrizitätskonstanten.

3. Die Bezeichnungen „sauer“ oder „basisch“ verlieren bei nicht dissoziierten, sondern im Gegenteil assoziierten Lösungen, wie sie die kolloiden Dispersio:en darstellen, schon im Sinne der klassischen Elektrochemie ihren Sinn, da nur dissoziierte Lösungen sauer oder basisch sein können.

4. Nicht bloß Farbstoffe, Eiweiß und nahezu amphotere Körper, selbst Kalilauge und Salzsäure, sind in Mitteln niedriger Dielektrizitätskonstante teils assoziiert, also kolloid, zumindest aber molekulardispers und nicht ionendispers. Sie empfangen ihren Ladungssinn nicht aus inneren chemischkonstitutiven Eigenschaften, sondern von der Oberflächenladung gegenüber dem Dispersionsmittel. Kalilauge im positiv geladenen Toluidin ist also als relativ elektro-negativ zu betrachten, Salzsäure in Benzaldehyd als positiv.

Die mitgeteilten Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante wurden nach der zweiten Drude'schen Methode⁴⁾ von Herrn Priv.-Doz. Dr. Reinhold Fürth und Fräulein Nelly Weigner, denen ich hierfür sehr zu Dank verpflichtet bin, im physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag vorgenommen⁵⁾. Die Konstanten des Goldkolloids sind noch nicht als endgültig zu betrachten, da die Vermutung besteht, daß die Drude'sche Methode für disperse Phasen mit metallischer Leitfähigkeit nicht geeignet ist; sie werden im Herbst mit der Nernst'schen Methode nachuntersucht werden.

⁴⁾ Ann. d. Phys. 61, 466 (1897).

⁵⁾ Ueber Versuchsanordnung und Meßmethodik soll in einem späteren Zeitpunkt noch ausführliches berichtet werden.

Bemerkungen über meine Methode der Dispersion von Zellulose in konzentrierten wässrigen Lösungen neutraler Salze.¹⁾

Von P. P. v. Weimarn (z. Z. Yokohama, Japan). (Eingegang. am 3. Aug. 1921.)

Ganz zufällig hatte ich Gelegenheit²⁾, mit dem Artikel von F. Beck „Zur Frage der Erhöhung der Reißfestigkeit von Zellulosehydrat“, welcher in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ vom 25. März 1921 erschienen ist, bekannt zu werden. Zwei Stellen in diesem Artikel geben mir Veranlassung, einige Worte über meine Methode der Dispersion von Zellulose zu sagen.

Erstens: R. O. Herzog und F. Beck behaupten, daß sie bei der Prüfung meiner Methode festgestellt haben, daß nicht alle von mir angegebenen Salze die Zellulose dispergieren. Wenn sich diese Bemerkung auf die Dispersion der Zellulose bei gewöhnlichem Druck bezieht, so stimmt die Behauptung von R. O. Herzog und F. Beck mit den Daten meiner Versuche vollständig überein, wie deutlich aus meinen Worten hervorgeht: „Für gewisse Salze, z. B. NaJ, CaBr₂, CaJ₂, SrJ₂, Ba(CNS)₂, Ca(CNS)₂, Sr(CNS)₂ und viele andere kann das beschriebene Verfahren bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, während für andere Salze, z. B. NaCl, KCl, BaCl₂ und viele andere erhöhter Druck nötig ist“³⁾. Ich muß noch einmal ganz ausdrücklich wiederholen, daß alle Salze die Zellulose lösen, wenn durch Erhöhung des Drucks und der Temperatur ein sehr hoher Gehalt an Salz in der wässrigen Lösung erreicht wird. Außerdem muß ich von neuem⁴⁾ bemerken: Um Zellulose mit Erfolg zu dispergieren, muß man ihr Gelegenheit bieten, während einer gewissen Zeit in einer Lösung von irgendeinem Salze gründlich aufzuquellen „bei niedriger oder mäßig erhöhter Temperatur“ (unter Atmosphären-, bzw. höherem Druck). Nur nach einem gehörigen Aufquellen ist es zweckmäßig,

zu der Dispersion der Zellulose durch Erwärmen überzugehen. Bei Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur (15—20 °C) quillt die Zellulose selbstredend in verschiedenem Maße in Lösungen verschiedener Salze auf, wie aus dem unten angeführten kleinen, von mir geschriebenen Artikel ersichtlich ist, welcher in russischer Sprache schon im Anfang 1913 im Druck erschienen war.

Die zweite Stelle des oben erwähnten Artikels von F. Beck veranlaßt mich noch zu einigen Bemerkungen vom allgemeinen Standpunkt der modernen Dispersoidchemie. Ich glaube, daß für viele gegenwärtige Dispersoidchemiker ebenso wie für mich die Beobachtung in keinem Maße überraschend erscheinen kann, daß beim Liegen unter der Lösung eines Salzes (oder bei unvollkommener Entfernung davon) nach meiner Methode hergestellte Zellulosefilme eine höhere Reißfestigkeit bekommen. Es ist eine allgemeine Erscheinung, die auch die gallertartigen Bildungen umfaßt, und ich glaube, daß es wirklich überraschend wäre, wenn sich diese Erscheinungen für Zellulose nicht beobachten ließen.

Die geringere Reißfähigkeit der Filme in den ersten Momenten nach ihrer Entstehung aus der Lösung ist eine der zahllosen Folgerungen des erstaunlich allgemeinen Gesetzes von Wi. Ostwald⁵⁾, daß in den ersten Momenten solche Bildungen entstehen, die dem Ausgangszustande des Systems am nächsten stehen. Bei der dispersoiden Aggregation findet dank geeigneter physikalisch-chemischer Bedingungen diese Aggregation, eine

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von S. F. Slokasow u. A. Kuhn. Vgl. auch P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 11, 41 (1912).

²⁾ Ich wurde von Prof. Dr. Ikeda auf den Artikel aufmerksam gemacht.

³⁾ P. P. v. Weimarn, loc. cit. 42.

⁴⁾ D. R. P. Nr. 275 882, Klasse 29b, Gruppe 3, S. 2, Zeilen 113—119 „Ueberhaupt spielt die Zeit der Berührung zwischen Zellulose und Salzlösungen eine große Rolle bei der Peptisation“. (Natürlich auch bei Aggregation.) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. loc. cit. 43.

⁵⁾ Auf die sehr große Bedeutung des Gesetzes von Wi. Ostwald für die dispersoiden Bildungen, welche aus Teilen von verschiedenen Aggregatzuständen bestehen (flüssig und fest, flüssig und flüssig, gasförmig und flüssig, gasförmig und fest usw.) habe ich schon vor 14 Jahren in meinem Vortrage der Russ. chem. Ges. am 20. (7.) Dez. 1906 [Journ. d. Russ. chem. Ges. 38, 1400 (1906)] hingewiesen; gleichfalls (Vortrag am 18. (5.) April 1907) habe ich seit fast ebensolanger Zeit hervorgehoben, daß der Mechanismus der Bildung von hochdispersen Systemen, welche aus Teilen verschiedener Aggregatzustände bestehen, seinem Wesen nach denselben Gesetzmäßigkeiten untergeordnet ist. [P. P. v. Weimarn, Journ. d. Russ. chem. Ges. 39, 623 (1907)].

„dispersoide Fixierung“⁶⁾ der dem Ausgangszustande am nächsten stehenden Bildungen statt.

Wenn die Gele von einer Lösung bedeckt sind, in welcher sich ein Aggregationsprozeß abspielt, so wird der Zusammenhang zwischen den feinsten Teilchen dieser Gele immer stärker, und die Bildungen entfernen sich mehr und mehr von dem Ausgangszustande des Systems. Die betrachtete Erscheinung ist nicht nur den temperatur-reversiblen Dispersoiden, zu denen das in Frage kommende System von Zellulose gehört, sondern auch den temperatur-irreversiblen eigen.

Wenn man z. B. einen gallertartigen BaSO_4 -Niederschlag in alkoholwässrigem Medium (50 Proz. Alkohol) bei einem kleinen Ueberschuß von schwefelsaurem Salz herstellt und einzelne Portionen dieses Niederschlages nach Verlauf von bestimmten Zeiträumen, mittelst einer Lösung irgendeines Bariums Salzes dispergiert, so kann man mit vollkommener Deutlichkeit beobachten, wie der Zusammenhang der primären⁷⁾ überultra- und ultramikroskopischen Teilchen in den sekundären⁸⁾ Bildungen (Ballen, Flocken) dieses Niederschlages, bei längerem Liegen unter der Mutterlauge sich um soviel vergrößert, daß man diese Teilchen schon nicht mehr mittelst eines Dispersors vonein-

ander trennen kann, der sie sonst leicht getrennt hätte, wenn der Niederschlag nicht lange unter der Mutterlauge gelegen hat. Doch muß man bemerken, daß ein zu langes Liegen einer beliebigen gallertartigen Bildung unter der Mutterlauge infolge der dabei auftretenden Prozesse der „Selbstreinigung“ und der „Selbstkornvergrößerung“⁹⁾ zu einer Störung des ursprünglichen Zusammenhanges führt, z. B. zu einem Uebergang der gallertartigen Niederschläge in pulverartige.

Ich kann nicht ohne Erwähnung lassen, daß die Dispersionsmethode die Möglichkeit bietet, sehr kleine Veränderungen im Zusammenhang der Teilchen aufzufinden, und daß die „dispersoide Fixierung“ der Stoffe in feinste gallertartige Bildungen ein mächtiges Mittel zur Erkenntnis der chemischen Zusammensetzung der Teilchen ist, welche sich in wahren Lösungen befinden, wie auch für die Erkenntnis der Struktur dieser Lösungen.

Zum Schluß dieser kurzen Bemerkung muß ich noch hinzufügen, daß man aus der nach meiner Methode verarbeiteten Zellulose, natürlich unter rationeller Anwendung der Daten der modernen Dispersoidchemie, Filme von einer Reißfestigkeit herstellen kann, welche für praktische Zwecke erforderlich ist, z. B. für photographische Filme, was auch in meiner Patentschrift aus Seite 3, Zeile 41, angedeutet ist.

Yokohama, den 19. Mai 1921.

⁹⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 4, 88 (1912).

⁶⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 4, 93 (1912).

⁷⁾ P. P. v. Weimarn, z. B. „Grundzüge der Dispersoidchemie“ 30 (1911) u. Kolloidchem. Beih. 4, 97 (1912).

⁸⁾ P. P. v. Weimarn, wie vorstehend.

Quellung und Dispersion des Zellstoffs in konzentrierten wässerigen Salzlösungen.¹⁾

(Eingegangen am 3. August 1921.)

Von P. P. v. Weimarn (z. Zt. Yokohama, Japan).

Als ich im Jahre 1902 mit konzentrierten Lösungen von $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ und $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ und in den Jahren 1905—06 mit einer ganzen Reihe von konzentrierten Lösungen besonders leicht löslicher Salze arbeitete, um Gallerten von kristallinischen Stoffen zu erhalten, bemerkte ich, daß die Filter unter dem Einfluß dieser Salze aufquollen und schleimig wurden, und zwar in dem Maße, daß sie in Form von

mehr oder weniger gallertartigen Ballen durch das enge Rohr des Trichters hinausschlüpften. Im Jahre 1911, nachdem ich den größten Teil meiner Arbeiten über die irreversiblen anorganischen Dispersoide beendet hatte, nahm ich die Untersuchung der oben erwähnten Erscheinungen am Zellstoff auf.

Die Dispersoidchemie lehrt uns, daß die Quellung ein Vorbote des „Lösens“ der organischen Dispersoide ist. Da mich die Erscheinungen der Dispersion am meisten interessierten, habe ich zuerst die Dispersion (die Auflösung) des Zellstoffs untersucht. Ich kam zu dem

¹⁾ Uebersetzung aus dem Russischen von S. F. Slokasow u. A. Kuhn. Aus „Nachrichten d. St. Petersburger Berginstituts“ 4, 152 (1913); nur der Ausdruck „Peptisation“ ist durch „Dispersion“ ersetzt worden.

Schlusse²⁾, daß ein beliebiges, gutlösliches Salz in genügend konzentrierter Lösung den Zellstoff dispergieren muß, wobei ich besonders betont habe, daß sich die Dispersion um so leichter vollzieht, je löslicher und hydratisierbarer das Salz ist³⁾. Laut meiner Dispersionstheorie (1907/08) wird der Zellstoff deshalb dispergiert, weil er bei einer gewissen großen Konzentration des Salzes und bei einer gewissen hohen Temperatur, sich in irgendeine molekular lösbare Verbindung umwandeln muß. Tatsächlich werden solche Verbindungen unter den angegebenen Bedingungen als Endprodukte der Hydrolyse des Zellstoffs erhalten.

Nach meiner Dispersionstheorie der wahren Lösungen, welche ich seit 1908 ausarbeite, ist das Hydratwasser der gelösten Teilchen im Vergleich zu den grobdispersen Kristallohydraten geschwächt worden, d. h. es ist als gewöhnliches Wasser anzusehen, welches jedoch mehr oder weniger stark durch die Anziehungskraft an den wasserlosen Kern des gelösten Teilchens gepreßt wird. Da der hydrolytische Prozeß durch die Zunahme der aktiven Masse des Wassers und durch das Steigen der Temperatur in positiver Richtung beeinflusst wird, so tritt die oben beschriebene Wirkung der Salze deutlich hervor, und es drängt sich von selbst die Folgerung auf, daß das durch einen äußeren Druck stark gepreßte Wasser eine Quellung⁴⁾ und Dispersion des Zellstoffs hervorrufen wird. (Versuche in dieser Richtung sind in der Ausführung begriffen.)

Die von mir im Laufe von acht Monaten angestellten Versuche über die Quellung des Zellstoffs in konzentrierten (gesättigten) Lösungen von Zimmertemperatur haben die folgende Reihe ergeben, welche mit der Dispersoidtheorie der Lösungen vollkommen übereinstimmt.

²⁾ P. P. v. Weimarn, Zur Dispersoidchemie der Zellulose I. Koll.-Zeitschr. 11, 41 (1912).

³⁾ Ibid. 41 u. 42.

⁴⁾ Nach den Versuchen von Tauß wandelt sich Zellulose bei einem Druck von 20 Atm. und 213 Grad C. unter Wasser in eine Gallerte um. Tauß' Arbeit in Schwalbe „Die Chemie der Zellulose“ S. 23 (1911).

Vollständige Quellung Kaum merkliche Spuren von Quellung

LiCl—CaBr₂—SrCl₂⁵⁾—KJ⁶⁾—BaCl₂ NaCl

Der Quellungsgrad nimmt ab.

Die oben angegebene Theorie kann für ein beliebiges Dispersoid, welches sich in lösliche Verbindungen hydrolysiert, verallgemeinert werden. Petersburg, 20. Febr. 1913.

Bemerkung I. Zum letzten Male konnte ich die Resultate meiner Versuche im Februar 1918, also nach fünf Jahren und acht Monaten notieren. Nach dieser langen Zeit zeigte die Zellulose, welche sich in einer NaCl-Lösung befand, dennoch keine merkliche Zunahme der Quellung. Dagegen hatte sich die Zellulose in den Lösungen des linken Endes der angegebenen Reihe in voluminöse, gallertartige Massen umgewandelt, welche um so durchscheinender waren, je näher sie dem linken Ende der Reihe standen.

Bemerkung II. Da der Zusammenhang zwischen der Quellung und dem Hydratisierungsvermögen der Salze keinem Zweifel unterliegt, so habe ich die Absicht, in nächster Zeit⁷⁾ den Prozeß der Quellung und Auflösung der Zellulose in Salzlösungen bei niedrigen Temperaturen (Erhöhung der Hydratation) und unter hohen Drucken (Erhöhung der Löslichkeit der Salze) zu untersuchen.

Yokohama, den 19. Mai 1921.

⁵⁾ Diese Reihe ist nicht vollständig, denn ich habe noch zehn Salze untersucht, mit denen ich mich in einem anderen Artikel befassen werde.

⁶⁾ Diese Erscheinung ist wegen Ausscheidung von Jod verwickelt geworden.

⁷⁾ Ich habe diese Absicht schon längst gehabt, aber von Ende 1916 ab haben meine Lebensbedingungen und auch die allgemeinen politischen und ökonomischen Verhältnisse Rußlands derartige Formen angenommen, daß meine wissenschaftliche Tätigkeit ganz aufhören mußte. Erst jetzt, nachdem ich nach Japan gekommen bin, habe ich dank der kollegialen Gastfreundlichkeit meiner verehrten Kollegen Prof. Dr. K. Ikeda, Prof. Dr. M. Katajama u. Prof. Dr. J. Osaka die Möglichkeit erhalten, meine wissenschaftlichen Arbeiten fortzusetzen.

Der Kautschuk im Jahre 1920.

Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1920.

(Schluß)

Von Ewald Fonrobert (Wiesbaden).

G. Technische Verarbeitung des Kautschuks. Apparate zur Verarbeitung des Kautschuks. Füllmittel. Herstellung bestimmter Kautschukwaren.

Allgemeine Arbeiten über die Lage, Geschichte und Zukunft der Kautschukindustrie liegen von Andrews H. King¹⁰⁸⁾, B. D. Porritt¹⁰⁹⁾, A. van Rossem¹¹⁰⁾, Georges Vié¹¹¹⁾ u. W. A. Williams¹¹²⁾ vor. W. C. Mc. Lewis¹¹³⁾ veröffentlicht allgemeine Bemerkungen über die Eigenschaften des kolloiden Zustandes und seine Anwendung in der Industrie, und H. E. Simmons¹¹⁴⁾ begann mit der Veröffentlichung eines technischen Lehrganges über die Fabrikation des Kautschuks, wie er an der Universität Akron (U. S. A.) durchgeführt wird.

Technisch wichtige Bemerkungen über die Vorbereitung des Rohkautschuks und seine praktische Auswahl und Wertbestimmung gaben Philip Schidrowitz¹¹⁵⁾ und M. J. Boutaric¹¹⁶⁾. Letzterer weist vor allen Dingen auf die Kenntnis der Vorgeschichte des technisch zur Verwendung gelangenden Kautschuks hin. Es ist sehr wesentlich festzustellen: Die Herkunft des verwendeten Kautschuks, die Art seiner Koagulation, d. h. der physikalische Zustand desselben nach der Koagulation, die Art seiner Behandlung während der üblichen Reinigung und des Mischens usw. Bei der Weiterverarbeitung sind dann die Verfahren der Vulkanisation, die Bedingungen der Aufbewahrung der vulkanisierten Gegenstände und die Festsetzung der Preise von Bedeutung. Der Kautschuk ist dauernd als eine lebende Materie zu betrachten, deren Lebensgeschichte zu ihrer Kenntnis jeweils sehr wesentlich ist. Denn wie beim Leben sind die vorgehenden Veränderungen irreversibel.

Zur Vorbehandlung von im Handel befindlichen künstlichen Kautschukarten, die sich infolge zu geringer Klebrigkeit und Elastizität auf der Walze nur schwer verarbeiten lassen, schlägt die Akkumulatoren-Fabrik A.-G.¹¹⁷⁾ vor, das betreffende Material einer

Temperatur von mehr als 100°, eventuell unter gleichzeitigem Waschen und Kneten, auszusetzen. Die Ungarische Gummiwarenfabrik A.-G.¹¹⁸⁾ erhöht die Plastizität und Klebkraft von schlecht löslichen, natürlichen Kautschuksorten durch Behandlung derselben mit einem warmen Kautschuklösungsmittel, wie Benzin, Benzol, Phenol, Anilin u. dgl.

Allgemeine Richtlinien zur Oekonomie in der Gummiwarenfabrikation gaben R. M.¹¹⁹⁾ und Americus¹²⁰⁾. Von der Firma Werner & Pfleiderer¹²¹⁾ wurden neue Maschinen für die Kautschukindustrie in den Handel gebracht, die Société A. Olier & Cie.¹²²⁾ konstruierte ein neues Mischwalzwerk für Kautschuk und ähnliche Stoffe, bei dem durch Anordnung verschiedener Walzen eine besonders homogene Mischung erzielt werden kann. Wilhelm Sachs¹²³⁾ stellt Gummistoffe auf die Weise her, daß er die Lösungen aufspritzt und dann vulkanisiert. Louis Macré¹²⁴⁾ veröffentlichte eine Uebersicht über die Entwicklung der Vulkanisationspressen für Pneumatiks in den letzten 25 Jahren, Frank Scott¹²⁵⁾ beschreibt die nötigen Sicherheitsvorrichtungen und handhabungen bei dem Gebrauch der üblichen Vulkanisierapparate und Paul Franke¹²⁶⁾ erdachte eine neue Einrichtung zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln für Tauch- und andere Apparate zur Herstellung von Gummiwaren.

Von den in der Kautschukindustrie üblichen Lösungsmitteln wird die Untersuchung der Naphtha¹²⁷⁾ und von Utz¹²⁸⁾ das neue Lösungsmittel Tetralin behandelt; Frederick Dannerth¹²⁹⁾ gibt eine Uebersicht über alle in der Kautschukindustrie gebrauchten Steinkohlenteerprodukte. Von den für Kautschukwaren gebrauchten Füllstoffen beschreiben P. Schidrowitz, W. Feldenheimer und W. W. Plowman¹³⁰⁾

¹¹⁸⁾ Ungarische Gummiwarenfabriks-A.-G., D. R. P. 323 732 vom 21. 3. 1918; C. 1920, IV, 476.

¹¹⁹⁾ R. M., Gummi-Ztg. 33, 256 (1919); C. 1920, II, 135.

¹²⁰⁾ Americus, India Rubber Journ. 59, 101, 143 (1920); C. 1920, II, 406, 603.

¹²¹⁾ Werner & Pfleiderer, Gummi-Ztg. 34, 325, 350 (1920); C. 1920, II, 406.

¹²²⁾ Société A. Olier & Cie., D. R. P. 320 336 vom 4. 11. 1913; C. 1920, IV, 89.

¹²³⁾ Wilhelm Sachs, D. R. P. 313 281 vom 9. 5. 1918; C. 1919, IV, 376.

¹²⁴⁾ Louis Macré, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10374 (1920); C. 1920, IV, 182.

¹²⁵⁾ Frank Scott, India Rubber Journ. 60, 1105 (1920); C. 1921, II, 181.

¹²⁶⁾ Paul Franke, D. R. P. 328 292 vom 1. 4. 1919; C. 1921, II, 365.

¹²⁷⁾ Caoutchouc et Guttapercha 17, 10469 (1920); C. 1920, IV, 478.

¹²⁸⁾ Utz, Gummi-Ztg. 34, 779 (1920); C. 1920, IV, 182.

¹²⁹⁾ Frederick Dannerth, India Rubber Journ. 60, 609 (1920); C. 1920, IV, 718.

¹³⁰⁾ P. Schidrowitz, W. Feldenheimer und W. W. Plowman, Engl. Patent 135 343 vom 6. 2. 1919; C. 1921, II, 365.

¹⁰⁸⁾ Andrews H. King, Chem. Metallurg. Engineering 19, 577 (1918); C. 1919, IV, 571.

¹⁰⁹⁾ B. D. Porritt, India Rubber Journ. 57, 411, 445 (1919); C. 1920, II, 132.

¹¹⁰⁾ A. van Rossem, Chem. Weekblad 17, 142 (1920); C. 1920, IV, 16.

¹¹¹⁾ Georges Vié, Ind. chimique 6, 140 (1919); C. 1920, II, 134; Ind. chimique 6, 176 (1919); C. 1920, II, 405.

¹¹²⁾ W. A. Williams, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, R. 268 (1920); Chem.-Ztg. Rep. 45, 71 (1921).

¹¹³⁾ W. C. Mc. Lewis, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10261 (1920); C. 1920, IV, 17.

¹¹⁴⁾ H. E. Simmons, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10629 (1920); C. 1921, II, 411.

¹¹⁵⁾ Philip Schidrowitz, India Rubber Journ. 59, 679 (1920); C. 1920, IV, 19.

¹¹⁶⁾ M. J. Boutaric, Caoutchouc et Guttapercha 16, 10057 (1919); C. 1920, II, 242.

¹¹⁷⁾ Akkumulatoren-Fabrik A.-G., D. R. P. 329 171 vom 3. 1. 1917; C. 1921, II, 364.

ein Verfahren zum Behandeln von Ton, André Dubosc¹³¹) die Kieselgur und derselbe¹³²) und die Binney and Smith Co. (C. Harold Smith¹³³), den Ruß und eine weitere Arbeit¹³⁴) einen besonders kolloiden Kaolin, der mit Catalpo bezeichnet wird.

Unter Verdünnungsmitteln versteht D.¹³⁵) im Gegensatz zu den Füllstoffen, die meist anorganischer Natur sind, solche organischen Stoffe, die als zähe, plastische, flüssige oder halbflüssige Massen zugesetzt werden, um den Kautschuk zu strecken. Derartige Körper sind z. B. Faktis, Regenerate, Teerpechsorten, Wachse, Oele und Harze. Dahin gehören zum Teil auch die in zwei Patenten der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹³⁶) angeführten Körper zur Erhöhung der Elastizität von Vulkanisaten, unter denen Petroleum, Leinöl, Rizinusöl, Paraffinöl und andere Oele, sowie Anilinderivate genannt sind. Letztere wirken gleichzeitig vulkanisationsbeschleunigend.

Von rein technischen Arbeiten über die Herstellung bestimmter Kautschukartikel seien die folgenden wenigstens kurz angeführt: Ueber neue Verbesserungen in Kautschukmischungen für Vollreifen und Autoschläuche¹³⁷). Ueber Vollgummireifen von Andrews H. King¹³⁸). Ueber verschiedene Gummiwaren¹³⁹), wie Radiergummi u. a. Carlo Pacchetti¹⁴⁰), Verfahren zur Herstellung einer Gleitschutzmasse. Ueber Kautschuk- und Balatareibriemen berichteten Hancock Haskins¹⁴¹), G. Panouillères¹⁴²), Gustave Bernstein¹⁴³) und zwei unbekannte Verfasser¹⁴⁴). Ein Verfahren zur Herstellung poröser Gummimischungen lieferten Philip Schidrowitz und Harold Albert Goldsbrough¹⁴⁵), über Kautschukschwämme berichtete King¹⁴⁶), über Hartgummi in der Industrie

eine allgemeine Arbeit¹⁴⁷), über die Fabrikation von Zahnkautschuk Arthur G. Squires¹⁴⁸), und ferner zwei Unbekannte über verschiedene Kautschukleime¹⁴⁹) und über eine Spezifizierung der Kautschukstopfen¹⁵⁰) entsprechend dem American Bureau of Standards Washington (D. C.). L. Lindet¹⁵¹) berichtet über die Fabrikation von Kautschukgegenständen durch Eintauchen bei Léger in Granneville, und schließlich sind noch aufzuführen ein Verfahren der Felten & Guilleaume, Carlswerk A.-G.¹⁵²) zum Aufvulkanisieren von Kautschuk u. dgl. auf Metalle, ein Verfahren der Akkumulatoren-Fabrik A.-G.¹⁵³) zur Herstellung von Lösungen großer Klebkraft aus solchen, im Handel befindlichen künstlichen Kautschukarten, die in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder unvollkommen löslich sind, ein Verfahren der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vormals Menier J. N. Reithoffer¹⁵⁴) zur Herstellung von Gummikörpern für Transportzwecke, insbesondere für Gummitransportwalzen, und ein Verfahren zur Herstellung von profilierten Gummistücken durch Zusammenpressen von Gummistaub mit oder ohne Zusatz von Chemikalien, Bindemitteln oder Füllstoffen von Adolf Vorwerk jun.¹⁵⁵). Um Kautschukwaren mit einer glänzenden Oberfläche zu versehen, versieht man nach L. Minton¹⁵⁶) dieselben vor der Vulkanisation mit einer Schicht Glimmerpulver.

Lediglich technisches Interesse haben ferner auch die Arbeit von F. Reinboth¹⁵⁷) über das Schwarwerden der Drähte von Gummikabeln, das durch Bildung von Kupfersulfid hervorgerufen wird, eine Entgegnung auf diese Arbeit von P. O.¹⁵⁸), und die Arbeit von D. Repony¹⁵⁹) über das Dunkelwerden von rotem gewickeltem Gummischlauch, das ebenfalls auf Bildung von Sulfid, dieses Mal von Eisensulfid, zurückzuführen ist. Frederic Dannerth¹⁶⁰) behandelte allgemein bei Gummiwaren auftretende Fehler und ihre Ursachen und B.¹⁶¹) berichtet über

¹³¹) André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10262 (1920); C. 1920, IV, 19.

¹³²) André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10274 (1920); C. 1920, IV, 19.

¹³³) Binney and Smith Co. (C. Harold Smith), India Rubber Journ. 60, 832 K (1920); C. 1921, II, 132.

¹³⁴) India Rubber Journ. 59, 369 (1920); C. 1920, II, 695.

¹³⁵) D. Caoutchouc et Guttapercha 17, 10276 (1920); C. 1920, IV, 19.

¹³⁶) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 305667 vom 22. 2. 1917; C. 1920, IV, 412; D. R. P. 301757, vom 28. 12. 1915; C. 1920, IV, 477.

¹³⁷) India Rubber Journ. 58, Nr. 1, 1; C. 1919, IV, 670.

¹³⁸) Andrews H. King, Chem. Metallurg. Engineering 20, 352 (1919); C. 1919, IV, 459.

¹³⁹) Gummi-Ztg. 33, 778 (1919); C. 1919, IV, 741.

¹⁴⁰) Carlo Pacchetti, D. R. P. 320628 vom 26. 3. 1915; C. 1920, IV, 140.

¹⁴¹) Hancock Haskins, India Rubber Journ. 57, Nr. 21, 1 (1919); C. 1919, IV, 446.

¹⁴²) G. Panouillères, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9989 (1919); C. 1920, II, 138.

¹⁴³) Gustave Bernstein, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10227 (1920); C. 1920, IV, 19.

¹⁴⁴) India Rubber Journ. 59, 1137 (1920); C. 1920, IV, 182; Brenner-Ztg. 37, 8602 (1920); C. 1921, II, 539.

¹⁴⁵) Philip Schidrowitz und Harold Albert Goldsbrough, D. R. P. 321092 vom 2. 8. 1914; C. 1920, IV, 345.

¹⁴⁶) King, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10459 (1920); C. 1920, IV, 477.

¹⁴⁷) Chem. Engineer 27, 310 (1919); C. 1920, IV, 6.

¹⁴⁸) Arthur C. Squires, The India Rubber World, India Rubber Journ. 60, 890 (1920); C. 1921, II, 181.

¹⁴⁹) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10150 (1920); C. 1920, II, 538.

¹⁵⁰) India Rubber Journ. 59, 278 (1920); C. 1920, II, 604.

¹⁵¹) L. Lindet, Bull. Soc. encour. industrie nationale 131, 138 (1919); C. 1919, IV, 669.

¹⁵²) Felten & Guilleaume, Carlswerk A.-G., D. R. P. 326541 vom 10. 10. 1918; C. 1921, II, 134.

¹⁵³) Akkumulatoren-Fabrik A.-G., D. R. P. 331031 vom 6. 12. 1917; C. 1921, II, 505.

¹⁵⁴) Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vormals Menier J. N. Reithoffer, D. R. P. 292808 vom 24. 6. 1914; C. 1920, IV, 412.

¹⁵⁵) Adolf Vorwerk jun., D. R. P. 314501 vom 21. 9. 1917, Chem.-Ztg. Rep. 44, 112 (1920).

¹⁵⁶) L. Minton, Engl. Patent 155469 vom 20. 1. 1920, Chem.-Ztg. Rep. 45, 71 (1921).

¹⁵⁷) F. Reinboth, Metall 1919, 159 (1919); C. 1919, IV, 460.

¹⁵⁸) P. O., Gummi-Ztg. 34, 454 (1920); C. 1920, II, 695.

¹⁵⁹) D. Repony, India Rubber Journ. 58, 511 (1919); C. 1919, IV, 1055.

¹⁶⁰) Frederick Dannerth, Chem. Metallurg. and Engineering 18, 531 (1918); C. 1919, IV, 959.

¹⁶¹) B., Gummi-Ztg. 33, 34 (1918); C. 1920, II, 138.

die Methode, grau gewordene Hartgummiwaren und Hartgummiersatz wieder schwarz zu polieren.

H. Kautschukregeneration und Kautschukersatz.

Allgemeine Arbeiten über die Regeneration von Kautschuk und ihre wirtschaftliche Bedeutung lieferten neben verschiedenen Unbekannten¹⁶²⁾ Paul Alexander¹⁶³⁾, G. Wilhelm¹⁶⁴⁾ und Memmler¹⁶⁵⁾.

André Dubosc¹⁶⁶⁾ zeigte in einer Reihe von Arbeiten, daß nach seinen Versuchen die Reaktion der Vulkanisationsbeschleuniger eine reversible sein muß, so daß diese Körper daher auch als Entvulkanisationsmittel benutzt werden können. Das gelang auch sehr gut mit Hexamethylentetramin, am besten aber wenn man das Hexamethylentetramin erst in Kautschuk durch nacheinander folgende Behandlung mit Ammoniakgas und gasförmigem Formaldehyd entstehen ließ. Auch wenn mit Hexamethylentetramin unter Druck gearbeitet wurde, war die Regeneration sehr weitgehend. Nach Dubosc¹⁶⁷⁾ befindet sich der Kautschuk in jedem Vulkanisat in drei verschiedenen Formen, einmal als Polyprensulphid, dann als stabiler Kautschuk, der Schwefel absorbiert hat, und drittens als metastabiler Kautschuk, der den Schwefel nur physikalisch gelöst enthält. Nur der letztere soll den Wert eines Regenerates bedingen. Er läßt sich bestimmen durch die Löslichkeit seines nach Harries hergestellten Hydrochlorids in Chloroform, in dem die beiden anderen Hydrochloride nicht löslich sein sollen.

Die Verwendung von organischen Aminen zum Regenerieren von Kautschuk war ja bereits länger bekannt und ist vielleicht auch durch eine reversible Reaktion zu erklären. Neue Verfahren nach dieser Richtung hin liegen von der Xylos Rubber Company Limited¹⁶⁸⁾ und von J. Young und W. W. Benner¹⁶⁹⁾ vor, die neben den üblichen alkalischen Regenerationsmitteln organische Amine verwenden. Wilhelm North und Hermann Loosli¹⁷⁰⁾ arbeiten mit Alkali und sehr hohem Druck von 200–400 Atmosphären, wobei der Kautschuk nicht so sehr angegriffen werden soll. P. Max Grempe¹⁷¹⁾ erörtert das neue Regenerations-

verfahren für Kautschuk von Le Blanc und Lüttke, ohnedoch näher Einzelheiten zu geben. Von dem Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Altkautschuk nach Hermann Penther¹⁷²⁾ liegt die schweizerische Patentschrift vor. Danach scheint das Verfahren in der Hauptsache darin zu bestehen, daß man den Kautschuk auf gekühlten Walzen solange walzt, bis er plastische Form annimmt, eventuell unter Zusatz von schwefelbindenden Stoffen.

J. B. Peregrin¹⁷³⁾ gibt Richtlinien zur Bewertung von Kautschukregeneraten, A. Dubosc¹⁷⁴⁾ berichtet über die Einwirkung von Phenolen auf regenerierten Kautschuk, der dadurch außerordentlich elastisch gemacht werden kann, und Marie Richter¹⁷⁵⁾ beschreibt ein Verfahren, um Gegenständen aus regeneriertem Kautschuk mit Hilfe von Acetylcellulose eine glatte Oberfläche zu geben. J. Frydman¹⁷⁶⁾ benutzt zwischen 140–170° siedende Fraktionen von Kohlenwasserstoffen der niederländisch-indischen Petroleumarten, um vulkanisierten Kautschuk zur Regeneration von Zeug oder metallischen Teilen, an denen er haftet, oder mit denen er gemischt ist, zu trennen. Zu dem gleichen Zweck benutzte André Dubosc¹⁷⁷⁾ mit gutem Erfolg Furfurol unter Zusatz von 10 Proz. Tetrachlorkohlenstoff zum Aufquellen und Regenieren des Kautschuks.

Da die Ersatzmittel und Ersatzprodukte für Kautschuk und Kautschukwaren für die Chemie des Kautschuks nur ein bedingtes Interesse besitzen, so mögen nur die wichtigsten der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete, und auch diese nur namentlich, nach Gruppen geordnet, aufgeführt werden. Eine Uebersicht über die hauptsächlichsten bekannten Ersatzmittel gab Andrews H. King¹⁷⁸⁾ und über die Verwendung von Kautschukersatz im Reifenbau Sahr¹⁷⁹⁾.

1. Faktis und faktisartige Produkte als Kautschukersatz: A. Hutin¹⁸⁰⁾, Die Faktisse des Kautschuks. André Dubosc¹⁸¹⁾, Die künstlichen Kautschukpräparate oder vulkanisierten Öle, André Dubosc¹⁸²⁾, Einwirkung der Lipasen auf die weißen Faktisse. H. Otto Traun's Forschungslaboratorium¹⁸³⁾, Verfahren zur Herstellung von weich- und hartgummiähnlichen Massen. Harry H. Hazeltine und Morton

¹⁶²⁾ Caoutchouc et Guttapercha 17, 10471 (1920); C. 1920, IV, 478; India Rubber Journ. 60, 1309 (1920); C. 1921, II, 412; Gummi-Ztg. 33, 842 (1919); C. 1919, IV, 741. Chem. techn. Wochenschr. 1920, 2; C. 1920, II, 407.

¹⁶³⁾ Paul Alexander, Chem. Ind. 43, 531, 534 (1920); C. 1921, II, 364.

¹⁶⁴⁾ G. Wilhelm, Kunststoffe 9, 113, 143 (1919), Chem.-Ztg. Rep. 44, 112 (1920).

¹⁶⁵⁾ Memmler, Verk.-Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleiß 1919, 7. Heft, S. 83; Chem.-Ztg. Rep. 44, 227 (1920).

¹⁶⁶⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9568 (1918); C. 1920, II, 139; 15, 9588 (1918); C. 1920, II, 140; 16, 9721 (1919); C. 1920, II, 140; 16, 9722 (1919); C. 1920, II, 140; 16, 9859 (1919); C. 1919, IV, 784.

¹⁶⁷⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9646 (1918); C. 1920, II, 140.

¹⁶⁸⁾ Xylos Rubber Company Limited, D. R. P. 320 016 vom 12. 12. 1913; C. 1920, IV, 19.

¹⁶⁹⁾ J. Young und W. W. Benner, Engl. Patent 153 646 vom 6. 8. 1919; C. 1921, II, 365.

¹⁷⁰⁾ Wilhelm North und Hermann Loosli, D. R. P. 313 554 vom 8. 8. 1917; C. 1919, IV, 670.

¹⁷¹⁾ P. Max Grempe, Seife 4, 17, 37 (1919); C. 1919, IV, 784.

¹⁷²⁾ Hermann Penther, Schweizer Patent 86 566 vom 25. 3. 1919; C. 1921, II, 134.

¹⁷³⁾ J. B. Peregrin, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9436 (1918); C. 1919, II, 430.

¹⁷⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9859 (1919); C. 1919, IV, 784.

¹⁷⁵⁾ Marie Richter, D. R. P. 315 342 vom 20. 12. 1916; C. 1920, IV, 183.

¹⁷⁶⁾ J. Frydman, Franz. Patent 471 913 vom 22. 7. 1913, Chem.-Ztg. Rep. 44, 27 (1920).

¹⁷⁷⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9957 (1919); C. 1919, IV, 1007.

¹⁷⁸⁾ Andrews H. King, Chem. Metallurg. Engineering 18, 630 (1918); C. 1920, II, 140.

¹⁷⁹⁾ Jahr, Umschau 23, 483 (1919); C. 1919, IV, 670.

¹⁸⁰⁾ A. Hutin, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9572 (1918); C. 1920, II, 141.

¹⁸¹⁾ André Dubosc, Chimie et Industrie 1, 727 (1918); C. 1919, IV, 377.

¹⁸²⁾ André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9722 (1919); C. 1920, II, 141.

¹⁸³⁾ H. Otto Traun's Forschungslaboratorium, D. R. P. 314 560 vom 25. 2. 1915; C. 1919, IV, 968.

Gregory¹⁸⁴), Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatz. Kurt Biltz¹⁸⁵), Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse aus Schwefel.

2. Asphaltartige Massen als Kautschukersatz; André Dubosc¹⁸⁶), Der mineralische Kautschuk, Analyse des Emarex, André Dubosc und Wawelet¹⁸⁷), Der mineralische Kautschuk, James C. Burdette¹⁸⁸), Verfahren zur Herstellung einer in der Kautschukindustrie verwendbaren Masse.

3. Metallsalze hochmolekularer Säuren als Kautschukersatz: Eduard Salomon Ali Cohen¹⁸⁹), Verfahren zur Herstellung einer elastischen, schwefelfreien Masse. Gustav Ruth und Erich Asser¹⁹⁰), Verfahren zur Herstellung gummiartiger oder linnoxynartiger Körper.

4. Harz- und Kunstharzprodukte als Kautschukersatz: Ph. Benjamin Ribot¹⁹¹), Verfahren zur Gewinnung plastischer, gummiartiger Massen. Graf Friedrich de la Rosée¹⁹²), Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Massen. Hans Blücher und Ernst Krause¹⁹³), Verfahren zur Herstellung von weichgummi- oder lederartigen Massen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹⁹⁴), Zusatzstoffe zu Gummimischungen für Weichgummi- und Hartgummiwaren. Erich Gabriel¹⁹⁵), Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. Fritz Steinitzer¹⁹⁶), Verfahren zur Herstellung von hartgummiähnlichen Massen.

5. Zelluloseprodukte als Kautschukersatz: Oskar Skaller¹⁹⁷), Verfahren zur Herstellung eines alkoholunempfindlichen Guttaperchaersatzes aus Azetylzellulose. Franz Clouth, Rheinische Gummiwaarenfabrik m. b. H.¹⁹⁸), Verfahren zur Herstellung von plastischen, gummiähnlichen Massen aus Zelluloseestern unter Zusatz von Weichhaltungsmitteln. P. Balke und G.

¹⁸⁴) Harry H. Hazeltine und Morton Gregory, Amerik. Patent 1360744 vom 16. 3. 1918; C. 1921, II, 365.

¹⁸⁵) Kurt Biltz, D. R. P. 311 877 vom 24. 7. 1917; C. 1919, II, 854.

¹⁸⁶) André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9965 (1919); C. 1919, IV, 1007.

¹⁸⁷) André Dubosc und Wawelet, Caoutchouc et Guttapercha 16, 10037 (1919); C. 1920, II, 244.

¹⁸⁸) James C. Burdette, Amerik. Patent 1363 229 vom 26. 10. 1918; C. 1921, II, 566.

¹⁸⁹) Eduard Salomon Ali Cohen, D. R. P. 311 611 vom 20. 1. 1917; C. 1919, II, 689.

¹⁹⁰) Gustav Ruth und Erich Asser, D. R. P. 327 913 vom 18. 2. 1919; C. 1921, II, 134.

¹⁹¹) Ph. Benjamin Ribot, D. R. P. 315 847 vom 11. 7. 1918; C. 1920, II, 208.

¹⁹²) Graf Friedrich de la Rosée, D. R. P. 331 334 vom 15. 2. 1918; C. 1921, II, 505.

¹⁹³) Hans Blücher und Ernst Krause, D. R. P. 314 728 vom 20. 11. 1915; C. 1919, IV, 1017.

¹⁹⁴) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 303 224 vom 3. 10. 1916; C. 1921, II, 413.

¹⁹⁵) Erich Gabriel, D. R. P. 331 943 vom 28. 12. 1917; C. 1921, II, 505.

¹⁹⁶) Fritz Steinitzer, D. R. P. 305 624 vom 10. 6. 1917; C. 1920, II, 495.

¹⁹⁷) Oskar Skaller, D. R. P. 317 145 vom 13. 11. 1918; C. 1920, II, 462.

¹⁹⁸) Franz Clouth, Rheinische Gummiwaarenfabrik m. b. H., D. R. P. 319 723 vom 6. 12. 1917; C. 1920, IV, 19; D. R. P. 324 944 vom 18. 12. 1917; C. 1920, IV, 688.

Leysieffer¹⁹⁹), Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatz, Kuno Schragin²⁰⁰), Verfahren zum Herstellen federnder Radbereifungen aus gebrauchsfähig gemachten alten Kautschuk- und Gummiteilen oder -Abfällen.

J. Analyse des Kautschuks und der Kautschukwaren.

Allgemeine Arbeiten auf dem Gebiete der analytischen Untersuchung von Kautschuksubstanzen behandeln die Analyse des Kautschuks von Funtumia²⁰¹), die Analyse der Guttapercha²⁰²), die Analyse von verarbeitetem Kautschuk²⁰³) und die Analyse von Ebonit²⁰⁴). George W. Bowers²⁰⁵) gibt Berechnungstabellen des Gewichts von Kautschukwaren bestimmter Dimensionen und Jean Boutaric²⁰⁶) bespricht allgemein die bekannten Methoden zur Analyse von Kautschukwaren.

Als bei der Kautschukanalyse besonders brauchbare Lösungsmittel zum Aufschließen von Kautschuk werden Toluol, Phenetol oder Petroleum²⁰⁷), von Otto H. Klein, John H. Link und Frank Gottsch²⁰⁸) Anilin und von André Dubosc²⁰⁹) Furfurol empfohlen. Mit Rücksicht darauf, daß der Kautschuk mit Hartnäckigkeit gewisse Zusätze bei der Extraktion derselben zurückhält, untersuchten S. W. Epstein und B. L. Gonyo²¹⁰) verschiedene Lösungsgemische und fanden, daß man an Stelle der nacheinanderfolgenden Extraktionen mit Azeton und Chloroform mit einem Gemisch von 55 Proz. Schwefelkohlenstoff und 45 Proz. Azeton allein auskommt. Dabei dauert die Extraktion nur 8 Stunden und die Extraktion des freien Schwefels ist eine vollkommene.

Zur Bestimmung des Kautschukkohlenwasserstoffs im rohen und auch im vulkanisierten Kautschuk benutzten W. K. Lewis und W. H. Mc Adams²¹¹) die Bromierung unter Innehaltung neu ausgearbeiteter Versuchsbedingungen, bei denen die Substitution praktisch nicht in die Erscheinung tritt. L. G. Wesson und

¹⁹⁹) P. Balke und G. Leysieffer, Engl. Patent 154 157 vom 17. 11. 1920; C. 1921, II, 413.

²⁰⁰) Kuno Schragin, D. R. P. 312 707 vom 25. 6. 1917; C. 1919, IV, 377.

²⁰¹) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 290 (1920); C. 1920, IV, 17.

²⁰²) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 473 (1920); C. 1920, IV, 478.

²⁰³) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 467 (1920); C. 1920, IV, 478.

²⁰⁴) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 463 (1920); C. 1920, IV, 478.

²⁰⁵) George W. Bowers, India Rubber Journ. 61, 76 (1921); C. 1921, II, 412.

²⁰⁶) Jean Boutaric, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 202 (1920); C. 1920, II, 605.

²⁰⁷) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 462 (1920); C. 1920, IV, 478.

²⁰⁸) Otto H. Klein, John H. Link und Frank Gottsch, Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 140 (1917); C. 1920, IV, 345.

²⁰⁹) André Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9957 (1919); C. 1919, IV, 1007.

²¹⁰) S. W. Epstein und B. L. Gonyo, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10 641 (1920); C. 1921, II, 412.

²¹¹) W. K. Lewis und W. H. Mc Adams, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 673 (1920); C. 1920, IV, 684.

E. S. Knorr²¹²) beschreiben eine Verbesserung der Wesson'schen Nitrositverbrennungsmethode, darin beruhend, daß das von Beschwerungsmitteln befreite Nitrosit in trockenem Äthylazetat gelöst, nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit salzsäurehaltigem Wasser im Chlorkalziumbade abgedampft und wie üblich verbrannt wird. Ueber den Nachweis von regeneriertem Kautschuk handelt eine Arbeit²¹³), die feststellt, daß bisher keine bestimmte Methode besteht, und daß man nur aus den verschiedenen Resultaten der anderen üblichen Bestimmungen Rückschlüsse auf die Gegenwart von Regeneraten machen kann.

Änderungen und Erweiterungen der üblichen Schwefelbestimmungen im Kautschuk lieferten P. Dekker²¹⁴) und A. R. Pearson²¹⁵). Letzterer und H. P. Stevens²¹⁶) lieferten ferner Anleitungen zur Bestimmung solchen Schwefels in Kautschukgemischen, der den Sulfiden und Sulfaten der Füllstoffe angehört.

Nach W. J. Kelly²¹⁷) enthalten die nur aus Schwefel und Kautschuk hergestellten Vulkanisate den Schwefel in vier verschiedenen Formen: a) In Äzeton löslicher Schwefel. 1. An Harze und Eiweißstoffe gebundener Schwefel. 2. Wirklich freier Schwefel. b) In Äzeton unlöslicher Schwefel. 1. An Kautschuk gebundener Schwefel. 2. An Harze und Eiweißstoffe gebundener Schwefel. Da man bisher den an die Harze und Eiweißstoffe gebundenen Schwefel gewöhnlich mitrechnet, sofern die Stoffe in Äzeton unlöslich waren, so fand man meistens einen zu hohen Vulkanisationskoeffizienten. Kelly entfernt daher diese Stoffe durch vorherige Verseifung mit 5prozentigem alkoholischem Kali.

Die bekannten Stickstoffbestimmungen im Kautschuk beschreibt eine allgemeine Uebersicht²¹⁸). Ueber die Analyse verschiedener Füllstoffe in Kautschukwaren handeln Arbeiten von S. Collier, M. Levin und J. A. Scherrer²¹⁹), über die Bestimmung von

²¹²) L. G. Wesson und E. S. Knorr, Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 139 (1917); C. 1920, IV, 345.

²¹³) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10461 (1920); C. 1920, IV, 478.

²¹⁴) P. Dekker, India Rubber Journ. 59, 413 (1920); Gummi-Ztg. 34, 1020, 1044 (1920); C. 1920, II, 696 und IV, 412, 478.

²¹⁵) A. R. Pearson, Analyst 45, 405 (1920); C. 1921, II, 657.

²¹⁶) H. P. Stevens, Caoutchouc et Guttapercha 17, 10455 (1920); C. 1920, IV, 477.

²¹⁷) W. J. Kelly, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 875 (1920); C. 1921, II, 132.

²¹⁸) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10461 (1920); C. 1920, IV, 477.

²¹⁹) S. Collier, M. Levin und J. A. Scherrer, India Rubber Journ. 60, 1297 (1920); C. 1921, II, 412.

Antimon in Kautschukwaren, von A. R. Pearson²²⁰), über die Bestimmung von Carbonaten in Kautschukgemischen, von S. W. Epstein und R. L. Moore²²¹), über die Bestimmung von Zellulose in Kautschukwaren, und von P. Dekker²²²), über die Bestimmung von Faktis im Kautschuk.

Es liegt ferner eine Arbeit²²³) über die Analyse von Kautschuklösungen vor.

K. Referierende Arbeiten und Kautschukliteratur.

Außer der Arbeit des Verfassers²²⁴) gab Utz²²⁵) einen kurzen Bericht über den Kautschuk in der Fachliteratur im Jahre 1919.

Josephine A. Cushman²²⁶) legte in einer Studie die Richtlinien für die Anlage einer für die Kautschukindustrie dienenden Zentralbibliothek fest.

An buchmäßigen Veröffentlichungen erschienen im Berichtsjahr nur einige mehr technischen Inhalts:

A. Loeffler, Neue in der Praxis erprobte Rezepte für Gummifabrikate und elektrische Isolationsmaterialien²²⁷).

K. W. Wolf-Czapek, Der Kautschuk. 2. Auflage²²⁸).

Rich. Marzahn, Materialienkunde für den Kautschuk-Techniker. 2. Auflage²²⁹).

G. St. Whitby, Plantation rubber and the testing of rubber²³⁰).

²²⁰) A. R. Pearson, Analyst 45, 405 (1920); C. 1921, II, 657.

²²¹) S. W. Epstein und R. L. Moore, India Rubber Journ. 59, 559 (1920); C. 1920, II, 718.

²²²) P. Dekker, India Rubber Journ. 59, 505 (1920); C. 1920, II, 717; Gummi-Ztg. 35, 52 (1920); C. 1921, II, 133; Gummi-Ztg. 35, 212 (1920); C. 1921, II, 181.

²²³) Caoutchouc et Guttapercha 17, 10469 (1920); C. 1920, IV, 478.

²²⁴) Ewald Fonrobert, Kolloid-Zeitschr. 27, 316 (1920); C. 1921, II, 411.

²²⁵) Utz, Gummi-Ztg. 34, 531, 559, 576, 618, 642, 665 (1920); C. 1920, II, 717; IV, 88, 182.

²²⁶) Josephine A. Cushman, The Municipal University of Akron. Faculty Studies Nr. 1 (1920); C. 1920, IV, 88.

²²⁷) Verlag Schran & Co., Berlin W.

²²⁸) Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin.

²²⁹) Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin.

²³⁰) Verlag Longmans, Green, New-York.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Lowry, H. H., u. G. A. Hulett, Studie über die Adsorption von Holzkohle. I, II. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1393, 1408, 1920.)

I. Wasserdampf wird (im Gegensatz zu N₂ oder O₂) nur durch Kapillarkwirkung festgehalten, nicht aber adsorbiert. Aus dieser Adsorption ließ sich die Weite

der Kapillaren und die Oberfläche der untersuchten Kohlesorten berechnen. Letztere schwankte zwischen 160 und 440 qm pro Gramm.

II. Wenn sich so langsam das Gleichgewicht herstellt zwischen adsorbierender Kohle und Sauerstoff, so ist dies bedingt durch die langsame Bildung von sehr C-reichen festen Kohlenoxyden. Daneben findet noch die eigentliche Adsorption statt. R. E. Lg.

Herbst, H., Ueber den Einfluß des Wassergehaltes auf die Adsorptionsleistung einer aktiven Kohle. (Biochem. Zeitschr. 118, 103, 1921.)

Auf der Oberfläche einer aktiven Kohle können zwei verschiedene Vorgänge stattfinden: a) Reine Adsorption, b) infolge der katalytischen Wirkung des „aktiven“ Kohlenstoffs noch eine gewöhnliche chemische Reaktion. Letztere besonders, wenn die Kohle Wasser und neben Wasser noch Salze u. dgl. enthält. — Der Wassergehalt kann die adsorbierte Menge und die Adsorptionsgeschwindigkeit beeinflussen. Untersuchungen hierüber wurden angestellt mit Gasmasken, die mit einer bestimmten Menge Kohle beschickt worden waren, und durch die ein Giftgasstrom (verdünnt mit Luft oder Stickstoff) geschickt wurde. Die Minutenzahl, innerhalb welcher ein Giftgas vollkommen zurückgehalten wird, heißt „Resistenz“.

Für Gasschutzzwecke kommt nur gekörnte Kohle von 1–4 mm in Frage. Entfärbungspulver sind wegen zu hohem Atemwiderstand und wegen Staubwirkung unbrauchbar. Verschiedene Gase und Dämpfe zeigen eine ganz verschiedene Affinität für Kohle. Bei Chlorpikrin ist sie größer als bei Chlor und Phosgen. Bei Blausäure ist die Leistung infolge des niedrigen Molekulargewichts und der geringen Affinität zum Kohlenstoff äußerst gering.

Der Verlauf der reinen Adsorption ist am deutlichsten an der Chlorpikrinkurve bei der W-Holz Kohle des Oesterr. Ver. f. chem. u. metallurg. Prod. (Chlorzinkverfahren nach D. R. P. 290656) zu sehen. Die höchste „reine Adsorptionsleistung“ erfolgt hier im trocknen Zustand. Wasserzusatz vermindert sie. (Bei 50 Proz. Wasser wird sie praktisch 0.) Im Gegensatz dazu steigt (bis zu einer gewissen Grenze) die Leistung einer mit einer gewöhnlichen chemischen Reaktion verbundenen Adsorption mit ansteigendem Wassergehalt. So wird bei Chlor die Maximalleistung bei ca. 30 Proz. Wasser erreicht. Bei 40 Proz. erfolgt ein schneller Abfall. Zuerst wird eine gewisse Menge Chlor rein adsorbiert. Dann erfolgt $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HOCl}$. Und: $\text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}$. Diese, im Dunkeln nur langsam verlaufende Reaktion wird durch die katalytische Wirkung des aktiven Kohlenstoffs sehr beschleunigt und verläuft quantitativ. Bei Phosgen ist es ähnlich. Hier wird bei 50 Proz. Wasser wieder 0 erreicht.

Also hohe reine Adsorptionsleistung erfordert trockne Kohle, praktisch 3–5 Proz. Wasser; starke hydrokatalytische Leistung erfordert feuchte Kohle, praktisch 10–15 Proz. Wasser. Für die Gasmaskenpraxis entscheidet sich Verf. zu 10 Proz. Wassergehalt bei der Verpackung der Kohle. Dabei ist der Schaden, den die reine Adsorptionsleistung erfährt, nicht größer als der durch hydrokatalytische Leistung erzielbare Nutzen. R. E. Lg.

Herbst, H., Ueber die Adsorption durch Kohlenstoff. (Biochem. Zeitschr. 115, 204, 1921.)

Versuche über die Adsorption von CO_2 . Trotz hoher Oberflächenentwicklung adsorbieren nicht: Chemisch reine Watte, getrocknetes Holz, Paraffin, feinpulverter Zucker, SiO_2 , Al-Staub, Zn-Staub. Wohl Watte und Zucker nach der Verkohlung. Es wird geschlossen, daß das hohe Adsorptionsvermögen eine spezifische Eigenschaft des reinen, freien, chemisch nicht abgesättigten Kohlenstoffs ist. Geht man von trockenem Holz aus, so steigt die Adsorption mit fortschreitender Reindarstellung des Kohlenstoffs. Ebenso durch Herauslösen der Verunreinigungen durch

organische oder andere Lösemittel (Erhitzen mit H_2 oder Cl_2) oder deren Abdestillieren. Beim Behandeln mit ZnCl_2 im Aussiger Verfahren wird wahrscheinlich die Bildung teerartiger Verunreinigungen vermindert. Bei 70 Proz. C-Gehalt sind 20 Proz. aktiv, bei 80 Proz. C 60 Proz., bei 90 Proz. C 89 Proz. Dies gilt nur für „chemische Verunreinigungen“. Mechanische, z. B. unlösliche Silikate sind fast ohne hemmende Wirkung. Glühen bis 1150° steigert die Adsorptionsfähigkeit; darüber hinaus tritt eine durch Graphitbildung bedingte Abnahme ein.

Ein Stickstoffstrom, welcher mit Chlorpikrin oder Benzylchlorid oder Phosphortribromid gesättigt war, strich so lange durch eine Kohle, bis diese adsorptiv gesättigt war. „In der Annahme, daß auf 6 C-Moleküle 1 Adsorptionsmolekül kommt, würden 1 g aktiver C anlagern: von Chlorpikrin 2,28 g, von Benzylchlorid 1,76 g, von Phosphortribromid 3,78 g“. Bei Umrechnung auf einen „100prozentigen aktiven Kohlenstoff“ (der verwendete war nur 55,5prozentig) ließen sich aus einem Experiment die damit gut übereinstimmenden Zahlen 2,272 g, 1,710 g, 3,839 g berechnen. „Durch diese Versuche ist also der Beweis erbracht, daß wir es bei der Adsorption obiger Stoffe mit einer Art lockerer chemischer Bindung zu tun haben müssen, und zwar scheint die Anlagerung in obigen Fällen an einen Kohlenstoffsecherring zu erfolgen.“ — Verf. glaubt damit zum ersten Mal das Vorhandensein von labilen „Adsorptionsverbindungen“ nachgewiesen zu haben, die man auf gewöhnlichem chemischen Weg nicht isolieren kann. Bei Lösungen können die Verhältnisse nicht so einfach liegen wie bei Gasen oder Dämpfen, weil hier zwei Adsorptive: das Lösemittel und die gelöste Substanz mit dem C „reagieren“ werden.

Man unterschied bei der Beurteilung über Adsorptivleistung einer Kohle zwei Faktoren: Die Adsorptionsgeschwindigkeit und die adsorbierte Menge. Die Geschwindigkeit ist bedingt durch die „gewöhnliche Porosität“ der Kohle. Zu unterscheiden von letzterer sei „der Ultraporositätsabfall, durch den die scheinbare Aktivität bedingt ist und damit die Abhängigkeit der Adsorptionsleistung von der Größe des Adsorptivmoleküls“. R. E. Lg.

Krulyt, H. R., und C. F. van Duin, Heterogene Katalyse und Adsorption. (Receuil Trav. Chim. Pays-Bas. 40, 249, 1921.)

Die landläufige Vorstellung ist, daß durch Adsorption z. B. auf einer Kohlenoberfläche die Verdichtung zweier Reagenzien und allein dadurch eine Beschleunigung der Reaktion stattfinden könne. Damit ist die Tatsache nicht vereinbar, daß gewisse Reaktionen durch Zufügung fein verteilter Kohle verlangsamt werden. Z. B. die Verseifung des Aethylazetats oder des Natriumsalzes des p-sulfobenzoesäuren Methyls oder die Verdrängung des Broms aus dem normalen oder sauren Natriumsalz der p-Sulfodibromhydrocinnaminsäure durch KJ. Es wird geschlossen, daß in solchen Fällen sich die Moleküle trotz der Verdichtung „in einem Zustand befinden, der weniger günstig für den Ablauf der Reaktion ist, als wenn sie sich frei in Lösung befänden.“ Die Deutung wird bei J. Langmuir und W. D. Harkins (vgl. Koll.-Zeitschr. 23, 174, 1918) gesucht, die nicht nur eine einfache Verdichtung der adsorbierten Moleküle annehmen, sondern auch ein bestimmtes Gerichtetwerden dieser Moleküle. Auch für die Erklärung der Enzymreaktionen dürfte dies von Bedeutung sein.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Flade, F., H. Scherffig u. E. Deiß, Ueber die ultramikroskopische Untersuchung der Manganarsenatgallerte. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 116, 228, 1921.)

Nach Wochen treten in der Gallerte kristalline Punkte auf, die immer zahlreicher werden. Im gleichen Maß schmilzt die Gallerte förmlich weg. Glycerin wirkt erheblich verzögernd hierauf. Die Ultramikroskopie von Quetschpräparaten läßt einen allmählichen Uebergang der ursprünglichen Fasern in Blättchen und Tafeln erkennen. R. E. Lg.

Gol, J. H., Wasserfreies gelbes Eisenoxyd. (Journ. of phys. chemistry 25, 196, 1921.)

Experimentelle Untersuchung über die Ursachen der Färbung wasserfreien Ferrioxys, wobei die Ergebnisse von Scheetz, daß die gelbe Farbe eine Funktion seines Dispersitätsgrades ist, bestätigt werden. Stabilisierende, Kornvergrößerung verhindernde Faktoren waren bei den angestellten Versuchen Aluminiumoxyd, Barium- und Kalziumsulfat, letztere jedoch nur bei Anwendung hinreichender Menge. Sonst führte Kornvergrößerung zur Bildung rotbrauner Produkte.

Stabiles wasserfreies gelbes Ferrioxys konnte ohne stabilisierende Faktoren nicht hergestellt werden. Bei Entfernung des letzteren (Aluminiumhydroxyd) wechselte die gelbe Farbe in die dunkelrotbraune, so den Uebergang zur Kornvergrößerung anzeigend. A. Born.

Hofmann, K. A., u. W. Freyer, Wasserlösliche Kolloide aus künstlichen Kohlen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 2078, 1920.)

Teilweise Oxydation von Ruß oder Sägespänekohle mit schwach saurem KClO_3 gibt ein Präparat, das teilweise in reinem Wasser, teilweise in 1% NaOH kolloid löslich ist. Ersteres kann die Zusammensetzung $(\text{C}_{11}\text{H}_3\text{O}_4)_n$, letzteres $(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_2)_n$, haben. Genetisch gehören die Kolloide so zusammen, daß das nur alkalilösliche bei weiterer Oxydation wasserlöslich wird. Es handelt sich um chemisch charakterisierbare Karbonsäuren. Wenn die Adsorption von Jod, Methyleneblau, Alizarin als gleich hoch wie diejenige der best adsorbierenden pulvrigen, unlöslichen Kohle bezeichnet wird, so bedeutet dies bei dem großen Unterschied im Dispersitätsgrad natürlich ein viel geringeres Adsorptionsvermögen. Als Vorteil für ihre medizinische Brauchbarkeit wird bezeichnet, daß sie sich mit Ag, S oder Se beladen läßt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. R. E. Lg.

Herzog, R. O., u. W. Janke, Ueber den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 53, 2162, 1920.)

v. Weimarn hatte behauptet, die Einzelteilchen aller kolloid zerteilten Materie besäßen kristallinen Aufbau. Debye und Scherrer (Physik. Zeitschr. 17, 277, 1916; 18, 291, 1917; Gött. Nachr. 1918, 18) gaben eine auf pulverförmige Materie anwendbare röntgenographische Methode an. Die kolloiden Goldteilchen erwiesen sich nach dieser Methode als kristallin. Bei Zellulose und Stärken glaubte Scherrer (Gött. Nachr. 1918, 98) jedoch eine amorphe Struktur annehmen zu müssen, „eine Tatsache, die es wahrscheinlich macht, daß diese Kolloidteilchen entweder Einzelmoleküle sind, oder daß sie aus regellos nebeneinander gelagerten Molekülen bestehen“.

Die gleiche Methode lieferte dagegen den Verfall den Beweis, daß die als Baumwolle, Ramie, Holzstoff geprüfte Zellulose kristallin (stets rhombisch) sei. Bei einer Kombination mit der v. Laue'schen Methode erwies sich die Zellulosefaser einem fadenförmigen Wolframkristall vergleichbar. Vielleicht handelt es sich um Isomorphie mit einem primär entstehenden, weniger hochmolekularen Kohlehydrat.

Ob bei verholzter Zellulose (Jute, Lindenholzmehl) das Lignin an die Zellulose adsorbiert oder mit ihr chemisch verbunden sei, ist noch nicht festgestellt.

In Kunstseidefäden aus Viskose ist trotz des Gelöstgewesenseins der Zellulose noch Kristallstruktur vorhanden. Die kristallinen Einzelteilchen sind jedoch, im Gegensatz zu den vorigen, nicht geordnet. — Kunstseide aus Azetylzellulose ist amorph, ebenso menschliches Haar, Wolle.

Reis-, Mais-, Weizenstärke sind kristallin (rhombisch); das chemisch so nahe verwandte Glykogen dagegen amorph. R. E. Lg.

Kautsky, H., Ueber einige ungesättigte Siliziumverbindungen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 117, 209, 1921.)

Bei Einwirkung von HCl auf Siliziumkarbid CaSi_2 gelang es, zwei zwischen dem CaSi_2 und der SiO_2 stehende ungesättigte Verbindungen von verschiedenen Oxydationsstufen zu isolieren: das Oxydisilin $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ und Silikatverbindungen, welche das Radikal Si_2OH enthalten. In diesen Zwischenstufen und auch in der endlich entstehenden SiO_2 bleibt die Kristallform des CaSi_2 erhalten. Also ein analoges Verhalten, wie es Rinne (Centr. f. Min. 1902, 594) vom Abbau der Zeolithe und Permutite zu SiO_2 beobachtet hatte. Dabei entwickelt sich natürlich eine große innere Oberfläche, und es ist verständlich, daß die so entstandenen SiO_2 -Pseudomorphosen reichlich Fuchsin oder Methyleneblau zu adsorbieren vermögen. Das (saure) Kongorot wurde von diesem sauren Absorbens nicht adsorbiert. Das Adsorptionsvermögen der Zwischenstufen ließ sich wegen deren stark reduzierender Wirkung mit Farbstoffen nicht durchführen. Ein Versuch „scheint zu zeigen, daß Oxidisilin den vielfach stark adsorbierbaren Phenylthioharnstoff nach Art einer Adsorption merklich aufnimmt“. [Ist rein Chemisches sicher ausgeschlossen? Ref.] „Der Reduktion der Metallsalzlösungen durch Oxydisilin zu den betreffenden Metallen dürfte auch eine Adsorption vorangehen. — So geben verdünnte Goldlösungen mit Oxydisilin reduziert oft den Blättchen eine klare rosarote Farbe.“

Ob die sehr starken Chemolumineszenzerscheinungen bei der Behandlung der Zwischenstufen mit Permanganat oder H_2O_2 ebenfalls etwas mit der großen Oberflächenentwicklung zu tun haben, wird nicht erörtert. R. E. Lg.

Northrop, J. H., Die Rolle des Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoff-Ions bei der Hydrolyse von Gelatine. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 715, 1921.)

Bisher sind nur wenige Messungen gemacht worden über die hydrolytische Spaltung von Proteinen bei Abwesenheit von Enzymen. Die Versuche wurden angestellt mit zwei- bis dreiprozentigen Gelatinelösungen, die durch Dialyse praktisch salzfrei gemacht worden waren. Für die Bestimmung des Spaltungsgrades kam van Slyke's Aminosäurenbestimmung nicht in Betracht. Es wurde Sørensen's Formaldehyd-Titration der freien Karboxylgruppen dafür gewählt.

Bei konstant gehaltener H-Ionenkonzentration verläuft die Hydrolyse der Gelatine bis zu etwa einem

Drittel als monomolekulare Reaktion. Wird die H-Ionenkonzentration nicht konstant gehalten, so ist bei gewissen Säuregrößen die Hydrolyse proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. (Schütz'sche Regel.) Untersuchungen in salzhaltigen und in alkoholischen Lösungen machen es wahrscheinlich, daß „freie“ Gelatine rascher hydrolysiert als Gelatinesalze. R. E. Lg.

Palmer, W. W., D. W. Atchley u. R. F. Loeb, **Studien über die Regelung des osmotischen Drucks. I. Die Wirkung von steigenden Gelatinekonzentrationen auf die Leitfähigkeit einer Chlornatriumlösung.** (Journ. of Gen. Physiol. 3, 801, 1921.)

Bei der Untersuchung der Blutsera von normalen und pathologischen Personen zeigten einige der letzteren einen auffallend geringen Proteingehalt. Die Leitfähigkeit dieser Sera war wesentlich höher als diejenige der normalen. Es wurde vermutet, daß die Proteinkolloide den Stromdurchgang rein mechanisch etwas hindern könnten.

Schon St. Bugarszky und F. Tangel haben (Arch. ges. Physiol. 72, 531, 1898) auf eine solche Möglichkeit hingewiesen. Sie setzten Blutserum, das durch zweimonatliche Dialyse salzfrei gemacht worden war, zu einer Salzlösung. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde von ihnen nicht bestimmt.

Die Verf. finden zwei entgegengesetzte Wirkungen auf die Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung bei der Zugabe von Gelatine. Je nach der Wasserstoffionenkonzentration überwiegt entweder eine Vermehrung oder eine Verminderung der Leitfähigkeit. Ersteres ist der Fall, wenn die Gelatine stark ionisiert ist, z. B. bei p_H 3,3. Die Leitfähigkeit wächst dann mit der Vermehrung der Gelatine. Andererseits fällt dieselbe immer mehr, wenn die Gelatine wenig ionisiert ist, z. B. bei p_H 5,1 und 7,4. — Bei der Reaktion des Blutes ist die Gelatine so wenig ionisiert, daß der letztere Effekt überwiegt. R. E. Lg.

Paneth, F., **Ueber die gasförmigen Hydride von Polonium, Wismut, Zinn und Blei.** (Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 452, 1920.)

Die Möglichkeit des Auftretens von Hydriden bei den Verfahren, welche zur Herstellung elektrisch dispergierter Elemente führen, mußte wohl von den Kolloidchemikern beachtet werden. H_2S und H_2Se waren schon von E. Müller (1903) und The Svedberg (1909) bei derartiger Bildung von kolloidem S und Se beobachtet worden. R. E. Lg.

Young, S. W., u. W. R. Goddard, **Die Reversibilität von Sulfidsolen und die schützende Wirkung von Schwefelwasserstoff.** (Journ. of Phys. Chem. 21, 1, 1917.)

Bei CdS , ZnS , PbS , HgS , As_2S_3 kann durch Zufügen von H_2S eine Dispersion, durch Wegnahme von H_2S seine Ausflockung (wiederholt) herbeigeführt werden. Wenn Durchperlen von Luft ein H_2S -haltiges Sol so wenig instabil macht, so deutet dies darauf hin, daß dadurch eine viel unvollkommenere Entfernung von H_2S erfolgt als z. B. durch Dialyse. H_2S schützt ein ZnS -Sol gegen die ausflockende Wirkung z. B. des KCl . Bis zu 1,5 oder 2 Atmosphären Druck nimmt die dispergierende Wirkung des H_2S für ZnS zu. Darüber hinaus scheint wieder eine Abnahme einzutreten. [Nach Ansicht des Ref. steht damit infolge einer Drucksteigerung die folgende Beobachtung in Zusammenhang: zwei zugeschmolzene Röhren mit ZnS -Sol, mit H_2S -Gehalt von 2 Atmosphären Druck waren bei zweimonatlichem Stehen klar geblieben. Eine wurde wenige Minuten in kochendes Wasser gestellt.

Starke Trübung und teilweise Auflockung trat ein. Beim Kaltstehen klärte sie sich ganz langsam wieder. Nach 2 Monaten bestand kein Unterschied mehr gegenüber der zweiten Röhre.] R. E. Lg.

Young, S. W., u. R. Neal, **Kolloide Lösungen von Kupfersulfid.** (Journ. of Phys. Chem. 21, 14, 1917.)

Seitdem Clark (Koll.-Zeitschr. 26, 219, 1920) nachgewiesen hat, daß gewisse natürliche Kupfersulfide bei Behandlung mit H_2S kolloide Lösungen geben können, spielt diese Möglichkeit eine Rolle bei der Erklärung der sekundären Anreicherung der Kupfersulfidlagerstätten. — Nach Posnjak (Koll.-Zeitschr. 19, 192, 1916) soll sich bei der Wirkung von H_2S auf Cuprverbindungen nur Cuprisulfid bilden. Verf. fanden jedoch in dem Niederschlag aus $CuSO_4$ und H_2S , der bei Luftabschluß unter H_2S aufbewahrt wurde, nach einiger Zeit deutliche Schwefelkristalle.

Gegenüber der ausflockenden Wirkung von Elektrolyten verhalten sich die verschieden bereiteten [aus H_2S -Wasser + $Cu(OH)_2$, Cuprikarbonat oder CuS] CuS -Sole gleich. Anwesenheit oder Abwesenheit von H_2S ist darauf ohne Einfluß. Das relative Flockungsvermögen der Chloride des K, Ca, Al ist 1:39:875. Trotz der Unwirksamkeit des H_2S auf die Elektrolytflockung sind die von H_2S befreiten Sole instabil. Im Lauf von fünf oder mehr Monaten flocken sie von selbst aus.

Auf die Kataphorese ist die Herstellungsart von Einfluß. Zusatz von Elektrolyten beschleunigt sie. Jedoch scheint keine Beziehung zu deren Flockungswert zu bestehen. Während die Verdünnung ohne Einfluß auf die Elektrolytflockung ist, vermehrt eine größere Verdünnung die Kataphorese. H_2S -Zusatz vermindert die Kataphorese. Durchperlen von O_2 vergrößert sie infolge Verdrängung von H_2S .

R. E. Lg.

Zsigmondy, R., **Ueber einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 14, 1921.)

In modernisierter Fassung kann man Nägeli's Theorie so wiedergeben: Mizell ist ein kristalliner, ultramikroskopischer Molekülkomplex. Durch Zusammenlagerung von Mizellen entstehen ultramikroskopische, in Einzelfällen auch mikroskopische Mizellverbände. Je nach der Art der Zusammensetzung bilden die Mizellverbände ultramikroskopische oder mikroskopische, mit Dispersionsmittel durchsetzte Teilchen oder auch quellende Kristalle.

Nägeli hatte die Mizellen sämtlich als kristallin angesehen. Zwar haben nach Scherrer die kleinsten Teilchen einer kolloiden Goldlösung die Gitterstruktur der makroskopischen Goldkristalle. Aber in Gelatine und manchen anderen tierischen Stoffen hat die Röntgenaufnahme bisher noch keinen kristallinen Aufbau feststellen können. [Vgl. auch R. O. Herzog.]

Nägeli hatte als Bausteine der kolloiden Lösungen immer Mizellen, also Molekülkomplexe angenommen. Für Gelatine ist es aber wahrscheinlich, daß sie im Wasser von Siedehitze molekular verteilt sei.

[Zsigmondy schließt „daß in manchen Kolloidlösungen die Zerteilung bis zu den Einzelmolekülen, die aber Pergamentmembranen nicht mehr zu durchdringen vermögen, fortschreitet“. Mit anderen Worten, die in den Lehrbüchern meist fehlen, heißt das: Manche Stoffe können zugleich kolloid und echt gelöst sein. — In welchem Zustande ist aber die aus Wasserglas und überschüssiger Säure entstandene wässrige SiO_2 -Lösung in ihrem Anfang? Darf man, wenn ein Teil

durch Pergament hindurchgeht, eine ungeheuer große Uebersättigung annehmen? Oder ist eine molekulare Zerteilung möglich, die doch keine „echte“ Lösung ist? Oder handelt es sich um Mizellen, also Molekülverbände von solcher Kleinheit, daß sie Pergament passieren können? Dann wäre Zsigmondy's Satz noch etwas abzuändern. Ref.] R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Beyschlag, F., **Die Erzführung des Kupferschiefers.** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 29, 1, 1921.)

Dabei spielt auch die Adsorption der Erzlösungen durch die Tonteilchen eine wichtige Rolle. Analog sind die silberhaltigen Bleikarbonaterze im Kaolin von Broken Hill, die erdigen Weißbleierze von Kall (Eifel), die Kupfererzknotten in den Buntsandstein-tonen von Troiste (Waldeck), die mit Quecksilber imprägnierten Silberschiefer von Idria, die zahlreichen Zinnober-Imprägnationen in Tonen auf allen Quecksilberlagerstätten, die Ausscheidungen konkretionärer Eisenerze in Tonlagern und vieles andere. — „Die Kupfererzlösungen, die vom Ton des Flözes adsorbiert, vom Schwefelkies und Bitumen reduziert wurden, schlugen sich natürlich vor allen Dingen da nieder, wo diese Reduktionsmittel am meisten zusammengehäuft waren, das ist an den Stellen, wo die eingebetteten Tierleichen bitumisiert wurden.“ So die Anreicherungen auf den Schuppenpanzern der Fische, auf den verkohlten Ullmannienzweigen. [Vorherige Adsorption auf den Ton ist aber zu dieser Erklärung nicht nötig. Die reduzierende Wirkung der organischen Substanz genügt allein zu der Anreicherung. Der Schwefelkies wird hier auch durch organische Substanz entstanden sein. Ref.] R. E. Lg.

Franklin, T. B., **Die Beziehung der Bodenkolloide zur thermischen Leitfähigkeit des Bodens.** (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh 41, 61, 1921.)

Da nach G. J. Bouyoccos (1913) die Wärmeleitfähigkeit des Bodens im umgekehrten Verhältnis zu seinem Gehalt an organischer Materie steht, wird die oft beobachtete Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf „Bodenkolloide“ zurückgeführt. (Beide sind durch Glühen zerstörbar.) In der Wärme bewirkt die Ausdehnung der kolloiden Häutchen um den Bodenkörnern eine Ueberbrückung der Zwischenräume. R. E. Lg.

Krusch, P., **Ueber Adsorptions- und Adhäsionsmetasomatose und ihre Raumbildung.** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 29, 6, 1921.)

Anschluß an die chemische Adsorptionstheorie von Michaelis u. Rona (Koll.-Zeitschr. 27, 258, 1920.) Annahme, „daß es neben der Adsorption aus echten Lösungen auch diejenige aus kolloiden gibt und daß bei der Adsorption Verdrängungserscheinungen, also metasomatische Vorgänge überhaupt möglich sind.“ Die silikatischen Nickelerze der Garnieritgruppe sind dadurch entstanden, daß ältere Gelmineralien durch Adsorption mit (vorher echt gelösten) Nickelverbindungen imprägniert wurden. Dieser Prozeß ist mit einer weitgehenden Verdrängung der älteren Gelmineralien verbunden. Das wird als „Adsorptionsmetamorphose“ bezeichnet. Bei der Raumbildung für das Nickelerz seien vorzugsweise rein chemische Prozesse tätig gewesen. Analoges liegt vor beim grünen Knötchenerz von Frankenstein, wobei ein zu amorpher Masse zersetzter Serpentin durch silikatisches

Nickelerz verdrängt ist. Oder bei der Magnesitbildung im Serpentin. — Andererseits läßt sich die Bildung sulfidischer Reicherze aus kolloiden Lösungen auf Grund der Laboratoriumsversuche von Clark und Menaul (Kolloid-Zeitschr. 26, 219, 1920) annehmen. Nach eingehender Schilderung derselben wird diese Ausfällung aus kolloiden Lösungen (im Gegensatz zu derjenigen aus echten) als „Adhäsion“ bezeichnet. Die Bemerkung des Ref., daß bei einer derartigen „Adhäsion“ eine Pseudomorphosenbildung unmöglich sei, ist als richtig gefunden. Trotzdem prägt Verf. in der Folge auch den Ausdruck „Adhäsionsmetasomatose“ und fügt diesen in sein System der Metasomatose ein.

[Darin fehlt, was man in der prä-michaelischen Zeit als Adsorption zu bezeichnen pflegte, „Raumbildung“ wäre bei solcher ausgeschlossen. Erfolgt letztere durch chemische Verdrängung, so werden viele sich noch scheuen, das Wort Adsorption oder gar Adhäsion zu gebrauchen. Ref.] R. E. Lg.

Lindgren, W., u. G. F. Loughlin, **Geologie und Erzlagerstätten des Tintic-Minendistrikts, Utah.** (U. S. Geol. Surv., Prof. Paper 107, 1919.)

Das große Werk enthält u. a. eine Anzahl Tafeln mit Abbildungen von gebänderten Mineralien. Z. B. von Jaspis, dessen 0,6 mm breite helle Bänder aus Chalzedon-Sphäroliten bestehen, die 0,2 bis 0,3 mm dunkeln aus mikrokristallinem Quarz, durchsetzt mit Kriställchen von Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende. Es wird angenommen, daß hier Kalkstein oder Dolomit durch kolloide Kieselsäure verdrängt wurde. Die Möglichkeit einer solchen Verdrängung hat schon A. H. Church (Phil. Mag. [4] 23, 101, 1862) bei seinen Untersuchungen über die Kieselringe (Beekit) experimentell bewiesen, indem er eine SiO_2 -haltige Lösung auf den CaCO_3 einer Koralle tropfen ließ und auf letzterer einen Ueberzug von gallertiger SiO_2 erhielt. — Beim erzhaltigen Jaspis der Tintic-Minen fand eine rhythmische Fällung der Sulfide statt, so lange die SiO_2 gallertig war. Dann erfolgte wie bei den Achaten das Kristallinwerden. — Auch auf Diffusionsbänder wird zurückgeführt ein sekundäres Kupfererz mit abwechselnden Bändern von Malachit und braunem Kupferpecherz. R. E. Lg.

Nathanson, **Kolloidchemie der Mineralien.** (Zeitschr. f. Metallkunde 13, 127, 1921.)

Wie in den festen Metallen treten auch in den Mineralien Metamorphosen auf, bei denen unmittelbar ein kristalliner Zustand in einen anderen umgebaut wird, ohne jede Vermittlung einer flüssigen Phase. Z. B. bei der Umwandlung von Pyrit in roten Glaskopf. Daneben werden immer mehr Vorgänge bekannt, bei denen sich unmittelbar neue Verbindungen aus einer kristallinen Muttermasse ausscheiden und als Gele zusammenballen. Der Troostit im Stahl kann zu den kolloiden Körpern gerechnet werden. R. E. Lg.

Scheumann, K. H., **Ueber den Wassergehalt des Heulandits.** (SB. Sächs. Akad. d. Wiss. math.-phys. Kl. 73, 1, 1921.)

Die Wässerungsvorgänge werden als kristalloptische Gitterreaktionen, nicht als Adsorptionsvorgänge im Sinne der Schwammtheorie aufgefaßt. R. E. Lg.

Sutton, J. R., **Ueberwachungen auf Diamant.** (Chemical News 122, 147, 160, 170, 1921.)

Zur Diamantgewinnung aus dem zertrümmerten Blaugrund hatte F. Kirsten 1897 die Beobachtung ausgenutzt, daß der Diamant (außerdem Korund und

Zirkon) an Stoffen wie Wagschmiere adhärirt, während die von Wasser benetzbaren anderen Mineralien von diesen weggeführt werden. Die Diamanten des (oberflächlichen) Gelbgrundes adhäriren viel schlechter. Es wird dies in Zusammenhang gebracht mit dem höheren CaCO_3 -gehalt des Gelbgrundes. Dieser CaCO_3 kann die Diamanten umkrusten, sie durch Wasser benetzbar machen und ihnen so das Adhäsionsvermögen an der fetten Oberfläche nehmen.

R. E. Lg.

Tarr, W. A., Eine Studie über einige Erhitzungsproben, und das Licht, welches sie auf die Ursache des Granitzerfalls werfen. (Econ. Geol. 10, 348, 1915.)

Granitstücke, welche zu Bauzwecken Verwendung finden sollten, stark erhitzt, dann durch Aufgießen von Wasser plötzlich abgekühlt. Der Zerfall der zusammenhängenden Mineralien ist allein bedingt durch deren verschiedene Wärmeausdehnung, nicht etwa infolge zersprengender Wirkung des in einzelnen Mineralien eingeschlossenen Wassers oder von flüchtiger CO_2 .

R. E. Lg.

Tarr, W. A., Rhythmische Bänderung von Mangandioxyd im Rhyolit-Tuff. (Journ. of. Geology 26, 610, 1918.)

Konzentrische braune Ringe von kaum 1 mm Breite, für welche die jetzt übliche Theorie angewandt wird. Bemerkenswert für dieses Vorkommen von Tucson in Arizona ist das Auftreten des gleichen Systems mit exzentrischer Bauart. Diese finden sich in geringem Abstand von der verwitterten Oberfläche der Tuffblöcke, wo überhaupt die Erscheinung am besten ausgebildet ist. Auf der nach der Oberfläche gerichteten Seite liegen die Ringe viel dichter zusammen.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Herkunft des Mn werden erörtert, und die Exzentrizität in Beziehung gebracht zu den Konzentrationsunterschieden der mit einander reagierenden Lösungen. [Tillmans u. Heublein, Kolloid-Zeitschr. 18, 174 u. 20, 252, hatten bei ihren synthetischen Versuchen mit MnO_2 im Sand ebenfalls exzentrische Systeme infolge eines Konzentrationsgefälles erhalten können. Ref.]

R. E. Lg.

Tarr, W. A., Ursprung des Feuersteins im Burlington-Kalkstein. (Amer. Journ. of Science 44, 409, 1917.)

Von sieben besprochenen Entstehungsmöglichkeiten wird diejenige bevorzugt, daß es sich hier um eine primäre chemische Ausscheidung von kolloider SiO_2 handelt. Also die von Prestwich 1888 ausgesprochene Theorie. Kieselnadeln usw. von Organismen wirkten dabei als Keime sammelnd. Druck, Wasserverlust und Kristallisation verfestigten dann die (gleichzeitig mit dem Kalkstein oder Dolomit) abgelagerte kolloide SiO_2 .

Der Burlington-Feuerstein enthält neben Chaledon und Quarz etwas amorphe SiO_2 . Das Dunkle in einem gebänderten Feuerstein wird als kohlige Materie bezeichnet.

R. E. Lg.

Tuyl, F. M. van, Der Ursprung des Feuersteins. (Amer. Journ. of Science 45, 449, 1918.)

Im Gegensatz zu Tarr, Stützen für die Verdrängungstheorie. U. a.: Vorhandensein von Feuerstein in den Spalten des Kalksteins, Nebeneinanderkommen von Feuerstein und verkieselten Organismen, in Kieselolithe umgewandelte ursprüngliche Kalkeolithe.

R. E. Lg.

Young, S. W., und N. P. Moore, Laboratoriumsversuche über die Anreicherung von Sulfiderzen. II. (Econ. Geology 11, 574, 1916.)

Kolloides FeS oder FeSO_4 oder Magnetit, geben nach Einschmelzung mit H_2S -Wasser in Glasröhren beim Erwärmen auf 300° (vgl. Young, Koll.-Zeitschr. 26, 220, 1920) zuerst Magnetkies. Aus den festen Kupfersulfiden entsteht unter der Einwirkung der Fe- und H_2S -haltigen Flüssigkeit Kupferkies.

R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Andresen, K. L. G., Die Verteilung des Harnstoffes im Organismus. (Biochem. Zeitschr. 116, 266, 1921.)

Die Diffusionsvorgänge in den Gelen des Organismus finden immer mehr Beachtung. Als ein in Wasser und auch in Lipoiden leicht löslicher Körper war besonders der Harnstoff interessant. Andresen fand es „naheliegender, daß eine Diffusionsverteilung im ganzen Körper vor sich geht. Andererseits kann man nicht mit Bestimmtheit sagen, ob dieses sich so verhält, da die verschiedenen Organe sich bekanntlich Stoffen gegenüber, die sie aus irgend einem Grunde am Eindringen verhindern wollen, elektiv verhalten können“. Andresen kann letztere Anschauung, in der man Anklänge an Vitalismus wittern könnte, fallen lassen. Denn seine Analysenergebnisse lassen, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß zwischen der Harnstoff-Konzentration im Blut und in den Geweben Gleichgewicht besteht. Daß nur das wasserfreie Fett eine Ausnahme bildet, ist nicht verwunderlich. — Auch die Ammoniakbindung ist im Blut und den Sekreten und Organen gleich.

R. E. Lg.

Bach, F. W., Untersuchungen über die Säureflockung von Proteus-Stämmen. (Centralbl. f. Bakt. [I] 84, 265, 1921.)

Serumagglutination und Säureflockung können parallel gehen, brauchen aber nicht identisch zu sein. Säureflockbarkeit erlaubt keine Rückschlüsse auf Serumagglutinabilität und umgekehrt. Die Michaelis'sche Methode der Säureflockung vermag Gleichheit oder Unterschiede verschiedener Stämme derselben Bakterienart in ihrem Verhalten zu chemisch-physikalischen Einflüssen nachzuweisen, ohne daß hieraus ein gleiches Verhalten zur Serumagglutination abgeleitet werden könnte.

R. E. Lg.

Boas, F., Untersuchungen über die Mitwirkung der Lipide beim Stoffaustausch der pflanzlichen Zelle. (Biochem. Zeitschr. 117, 166, 1921.)

Stützen der Lipidtheorie gegen einige Einwände von Ruhland. Saponin fördert infolge Aenderung des kolloiden Zustandes der Plasmahautlipide im Sinne einer gesteigerten Permeabilität die Zuckervergärung durch Hefe. Auch die Einwirkungen der untersuchten Elektrolyte auf diese Gärung „deuten auf kolloide Vorgänge in der Plasmahaut hin und erstrecken sich auf Aenderung des Dispersitätsgrades der Hautlipide“.

R. E. Lg.

Ellinger, A., Die Bedeutung des Quellungsdrucks der Serum-Eiweißkörper für den Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und Gewebe und für die Harnabsonderung. (Münch. mediz. Wochenschr. 67, 1399, 1920.)

Versuchsanordnung: Læwen-Trendelenburgsches Froschpräparat. Die Durchspülungsflüssigkeit wird in die Bauchorta einfließen gelassen. Die aus

den offenen Venenlumina ausfließende Flüssigkeit wird aufgefangen in einen Meßzylinder. So und außerdem durch Wägungen des Präparates selbst Bestimmungen der in demselben zurückgehaltenen Flüssigkeitsmenge.

Durchspülung von $\frac{1}{1000}$ n Säure- oder NaOH-Lösung erzeugt nach wenigen Minuten Gewichtszunahme bis zu 50 Proz. „Daß es sich bei diesen Oedemen um wirkliche Flüssigkeitsansammlungen und nicht nur um (deren) Quellung wie beim Einlegen von Muskeln in Säuren in den Versuchen von M. H. Fischer handelt, lehrt die Betrachtung mit bloßem Auge wie die mit mikroskopischer Untersuchung.“ Hiermit „läßt sich die gewaltige wasseranziehende Wirkung der Eiweißkörper leicht nachweisen“.

Ein 15,6 g schweres Präparat hatte infolge einer 25 Minuten langen Durchströmung mit $\frac{1}{700}$ n NaOH-Ringerlösung 1,5 g an Gewicht zugenommen. Eine Lösung von 5 Proz. Glykose in 4 Teilen Ringerlösung und 1 Teil Pferdeserum bewirkte in 25 Minuten eine Abnahme (Abfluß) von 2,2 g (=13 Proz.). Mit 5 Proz. Glykose in reiner Ringerlösung tritt jedoch keine Verschiebung ein. Bringt man die Serumkolloide in das Gewebe herein, so äußert sich deren wasseranziehende Wirkung umgekehrt: Vor der Herstellung des Präparats wurde etwas Serum intramuskulär in das eine Bein injiziert. Nach Durchspülung mit Ringerlösung wurde es stark ödematös, während das andere Bein noch keine Flüssigkeit aufgenommen hatte. „Die Bedeutung des Wasseranziehungsvermögens oder Quellungsdrucks der Eiweißsole für den Flüssigkeitsaustausch scheint damit deutlicher als bisher erwiesen.“

Die Flüssigkeitsabnahme, welche Durchspülung mit reinem Pferdeserum bewirkt, wird geringer, wenn man Koffein 1:7000 bis 1:28000 zusetzt. „Alle untersuchten Diuretika verschiedenster Konstitution setzen in gleichem Sinn den Quellungsdruck der Eiweißsole herab.“ Das wird nicht etwa durch eine vermehrte Durchlässigkeit der Gefäße herbeigeführt. Vielmehr muß es sich um eine Wirkung des Koffeins auf die Serumkolloide handeln. Denn auf die Durchspülung mit 25 prozentiger Glykose-Ringerlösung ist Koffeinzusatz wirkungslos.

„Die Wirkung des Koffeins auf den Quellungsdruck läßt sich auch am leblosen Modell im Ultrafilter demonstrieren. — Im Bechhold'schen Filter steigt die Filtrationsgeschwindigkeit einer Serum-Ringerlösung 1:1 bei Zusatz von Koffein 1:14000 um 30 Proz., bei 1:56000 um 20 Proz. Dagegen ist bei der Ultrafiltration von Zuckerlösung Koffeinzusatz ohne jeden Einfluß auf die Geschwindigkeit.“ [Zur Verwendung des Wortes „Ultrafiltration“ sei bemerkt, daß Ellinger keine Kolloide durchpreßte. Wie Ref. sich überzeugen konnte, war der angewandte Druck so minimal, daß man von „einfacher Filtration“ hätte sprechen können.]

Beim Froschpräparat können die Verhältnisse dadurch etwas kompliziert werden, daß Koffein ins Gewebe hineintrifft und damit eine Umkehrung der Wirkung eintreten kann.

Wie Koffein wirken auch die Extrakte aus Thyreoidea, Hypophyse, Epiphyse, Epithelkörperchen (nicht aber Pankreas); ferner Pyridinbetain. Als letzteres dann auf seine Eigenschaften in vivo geprüft wurde, bestätigten sich dieselben.

Verf. hofft, daß sich aus diesen Versuchen auch Aufschlüsse über die Physiologie der Harnabsonderung ergeben werden. Dazu ist eine Untersuchung nötig,

wieviel Salze und andere Kristalloide (Zucker, Harnstoff) mit dem Wasser zugleich von den Serumkolloiden festgehalten werden.

[Es wäre von großem Interesse, wenn bei diesen Versuchen, welche den Blick von den Membranen mehr zu den Flüssigkeiten leiten, einmal andere (Gummiarabikum, Traganth) Kolloide statt der Serumkolloide geprüft würden. Ref.] R. E. Lg.

Fenn, W. O., **Die Phagozytose von festen Teilchen.** (Journ. of General Physiol. 3, 575, 1921.)

Kohleteilchen werden von Leukozyten etwa viermal so häufig aufgenommen wie gleich große Quarzteilchen. Es wird die Möglichkeit ausgesprochen, daß dies mit der größeren Instabilität der Kohleteilchen in Verbindung steht. R. E. Lg.

Girard, P., u. V. Morax, **Die Kontaktelektrisation in der Biologie. Elektrische Endosmose und Endosmose durch die Hornhaut des lebenden Auges. Zelluläre Endosmose.** (Journ. d. Chimie Physique 18, 439, 1920.)

Es ist durchaus ein Vergleich mit den Verhältnissen wie bei rein physikalischen Versuchen möglich; die zellulären Interstitien des Gewebes entsprechen den Poren der Membran. Die Wände der Interstitien sind die Zellwände. Würde man die Zellen aus dem Gewebe isolieren können, so würden sie unter dem Einfluß eines Stromgefälles zu einem der Pole wandern, also ihre Ladung (durch Doppelschicht) zeigen. R. E. Lg.

Höber, K., **Zur Analyse der Kalziumwirkung.** (Pflüger's Arch. 182, 104, 1920.)

Mancherlei Analogien bei der Wirkung der Elektrolyte auf Quellung und Fällung der Kolloide geben ein Recht, die physiologischen Elektrolytwirkungen als Wirkungen auf die Zellkolloide auszulegen. Aber zuweilen muß man doch mit Verallgemeinerungen vorsichtig sein: Nach Hamburger (1910) kommt unter den zweiwertigen Kationen allein dem Ca das Vermögen zu, die Phagozytose der Leukozyten zu steigern. Ca kann hier nicht einmal von dem nächstverwandten Sr vertreten werden. Wenn ferner einerseits Ca und Mg bei der Hemmung der Cilienverflüssigung, der Eizytolyse, der Hämolyse, der K-Lähmung des Muskels gleichsinnig wirken können, so ist andererseits bekannt, daß Ca und Mg bei anderen Gelegenheiten als Antagonisten wirken: Bei der Wirkung auf den Schlag des Herzens und der Meduse, sowie bei der Magnesiumnarkose. Versuche am Herzen, am Magen und am Nerv-Muskelpräparat vom Frosch zeigen, daß zur Erhaltung der Kontraktilität bzw. der indirekten Muskeleerregbarkeit das Ca der umspülenden Flüssigkeit allein durch Sr und Ba vertreten werden kann, nicht aber durch Mg, Co, Mn, Ni oder komplexe Co- und Cr-Ionen, die diese Vertretung bei anderen physiologischen Vorgängen zu übernehmen vermögen. Hebt man die Kontraktilität von Herz und Magen aber nicht durch Ca-Mangel auf, sondern durch K-Überschuß, so kann der K-Überschuß auch hier durch eine größere Zahl mehrwertiger Kationen kompensiert werden. Das wird so gedeutet, daß der Ca-Mangel — ebenso wie der K-Überschuß — erstens eine allgemeine Auflockerung der Zellkolloide erzeugt, welche durch sehr verschiedene mehrwertige Kationen im Sinn der Wertigkeitsregel der Kolloidchemie rückgängig gemacht werden kann, und zweitens eine Lockerung an bestimmter Stelle, nämlich da, wo zwei Gewebsbestandteile, wie Nerv und Muskel oder etwa Reizleitungssystem und Muskel, zusammenstoßen. An dieser Stelle wird aber

der Zusammenhang allein durch eine Erdalkaliverbindung gewährleistet. R. E. Lg.

Jodlbauer, A., u. F. Haffner, Ueber den Zusammenhang von Dunkelwirkung fluoreszierender Stoffe und Photodynamie auf Zellen. (Biochem. Zeitschr. 118, 150, 1921.)

Nur diejenigen fluoreszierenden Stoffe, welche ausgesprochen photodynamische Wirkung auf Zellen haben, fördern die Hämolyse und die Flockung der Blutkörperchenkolloide durch Wärme. Die Differenzen in der photodynamischen Wirksamkeit derselben Gruppe (z. B. der Fluoreszeinreihe) gegenüber Zellen beruht nicht auf Unterschieden ihrer Reaktionsfähigkeit mit den Zellkolloiden.

Kahho, H., Ueber die Beeinflussung der Hitze-koagulation des Pflanzenprotoplasmas durch Neutralsalze. I. (Biochem. Zeitschr. 117, 87, 1921.)

Die Förderung der Hitze-koagulation des Protoplasmas durch Neutralsalze ist zurückzuführen auf die Permeabilität der Plasmamembran für dieselben. Die am schnellsten permeierenden Salze setzen die Koagulationstemperatur am meisten herab. R. E. Lg.

Michaelis, L., u. Y. Airila, Die elektrische Ladung des Hämoglobins. (Biochem. Zeitschr. 118, 144, 1921.)

Gegen die von Straub und Meier (Koll.-Zeitschr. 25, 172, und 26, 222) vorgetragene Theorie. Denn die Kataphoresegeschwindigkeit wird bei steigendem bzw. fallendem pH (jenseits des isoelektrischen Punktes) in anodischer bzw. kathodischer Richtung in völlig stetiger Weise, also nicht sprunghaft, größer. R. E. Lg.

Naunyn, B., Die Gallensteine, ihre Entstehung und ihr Bau. (Mitteilungen aus den Grenzgebieten der Medizin und Chirurgie 33, 1, 1921.)

Noch einmal ist der greise Gallensteinforscher intensiv an dieses Gebiet herangetreten, diesmal unter besonderer Berücksichtigung der kolloidchemischen Grundlagen: Die Entstehung der Gallensteine setzt eine infektiöse lithogene Cholangie voraus. Sterile Entstehung ist unsicher. Hauptbausteine sind stets Bilirubinkalk und Cholesterin. Ersterer findet sich reichlicher in jüngeren Steinen, in vielen Steinanlagen als zentrale Bilirubinkalkflocke. Später reichert sich das Gebilde mehr und mehr mit Cholesterin an, wobei der Bilirubinkalk verdrängt wird. Als dritter wichtiger Bestandteil ist die „organische kolloide Substanz“ zu berücksichtigen. Die Art der Entstehung ist äußerst mannigfaltig. „Schon die Herkunft der Steinbildner ist völlig verschieden. Es kann sich handeln um sedimentähnliche Absätze in der Galle, ein richtiges Magma, das entstanden ist durch Zerfall von Epithelzellen und durch Ausfallen von in der Galle gelösten Steinbildnern. Der Bilirubinkalk fällt aus der Galle aus und setzt sich an Schleimgerinnseln an, so entsteht die Bilirubinkalkflocke; Reaktionsänderungen der Galle können das bewirken, daneben mag Ausfallen von Schutzkolloiden, welche die Löslichkeit des Bilirubinkalks in der Galle vermittelten, im Spiele sein.“ — Bei der Erhärtung der Steine spielt das Wachsen des Größeren auf Kosten des Kleinen („Ostwald-Reifung“) eine wesentliche Rolle.

„Die Bildung der Schalenschichten ist ein ungemein komplizierter Vorgang. Es ist zu unterscheiden Schichtenbildung zum Aufbau der Steine und Bildung geschichteter Strukturen im Steine. Schichtenbildung zum Aufbau der Steine geschieht durch Differenzierung des Magma der Steinanlage, durch Oberflächenadhäsion von Magma und

durch Oberflächenadsorption von Cholesterin aus der Galle. Die so durch Adhäsion und Adsorption gebildeten Anlagerungsschichten sind es, die das Wachstum des Steines machen.“

„Die geschichteten Strukturen haben mit dem Wachstum des Steines nichts zu tun. Sie sind sekundäre Bildungen. Sie kommen zustande durch Niederschläge oder Differenzierung nach Art der Liesegang'schen Ringe in kolloiden Substanzen, oder durch äußeren Druck, oder durch spontane Lamellierung. Die Liesegang'schen Ringe gehören dem Steinkörper an, hier treten sie sehr frühzeitig auf und führen zu geschichteter Struktur des ursprünglich homogenen Steinkörpers; dadurch kann die Abgrenzung des Körpers gegen die Rinde erschwert oder unmöglich werden. Auch Druckschichten und spontane Lamellierung können im Steinkörper entstehen. Die Dicke der Liesegang'schen Schichten ist verschieden, häufig sind sie erst bei geringen Vergrößerungen erkenntlich. Das gleiche gilt von den Druckschichten. Der spontanen Lamellierung entgehen ältere Anlagerungsschichten auf die Dauer nicht.“

„Die Cholesterinierung stellt dar einmal und zunächst eine Umkristallisierung des bereits im Steine abgelagerten Cholesterins, die unkristallinen und mikrokristallinen Ablagerungen werden makrokristallin, es bilden sich schöne große Kristalle, außerdem aber findet weitere Cholesterineinlagerung statt. Die Cholesterinierung sprengt und verwischt die bereits angelegten Strukturen oft so vollständig, daß von ihnen nichts übrig bleibt und ein reiner Cholesterinstein zustande kommt.“ R. E. Lg.

Oettingen, K. v., Beiträge zur Frage der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in menschlichen Blute. (Biochem. Zeitschr. 118, 67, 1921.)

Die Unterschiede dieser Senkungsgeschwindigkeiten sind nicht durch Verschiebung im Gehalt an einer bestimmten Eiweißsubstanz bedingt, sondern durch Aenderungen der physikalischen Struktur der Eiweißkörper der Blutflüssigkeit. — Die Senkungsbeschleunigung erscheint als ein Ausflockungsvorgang, dessen Stärke eine Funktion der Plasmalabilität ist. R. E. Lg.

Wilmers, J., Chemische Reizung und chemische Kontraktur des quergestreiften Muskels. (Pflüger's Arch. 178, 193, 1920.)

Gegen Pauli's Annahme, daß eine auf Reiz durch Spaltung gebildete Säure auf dem Wege einer physikalischen Quellung die Kontraktur bewirke, kann man den Einwand machen, daß auch Alkalien, Alkohole, Chloroform eine Kontraktion herbeizuführen vermögen. Verf. weist nach, daß die genannten Stoffe tatsächlich unmittelbar chemisch kontraktil wirken, daß also für sie der Einwand nicht gültig ist, sie könnten das auf dem Umwege über einen Erregungsprozeß tun. (Letzteres gilt jedoch für Natriumoxalat- und Natriumphosphatgemische.) R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Abderhalden, E., Die Prüfung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen als diagnostisches Hilfsmittel. (Münch. med. Wochenschr. 68, 973, 1921.)

Nach den bisherigen Feststellungen von Fahraeus (Koll.-Zeitschr. 25, 92) ist diese Senkungsgeschwindigkeit beim Menschen stark erhöht bei Schwangerschaft, Lues; verlangsamt bei Ikterus. Dabei

ist nicht nur die Beschaffenheit des Plasmas von Bedeutung, sondern auch diejenige der Blutkörperchen, wie sich dies zeigt, wenn man letztere nach dem Abzentrifugieren in ein fremdes Plasma bringt.

R. E. Lg.

Boese, K., Ueber Kollargol, seine Anwendung und Erfolge in der Chirurgie und Gynäkologie. (Deutsch. Zeitschr. f. Chirurgie 163, Heft 1/2, 1921.)

Frischeres Aussehen der Granulationen, stärkere Eiterabsonderungen, raschere Resorption parametrischer Exsudate nach Injektionen.

R. E. Lg.

Boruttau, H., Ossiostose, ein diätetisches Kalkpräparat. (Zeitschr. f. physik. u. diät. Ther. 24, 1920.)

Wenn es auch feststeht, daß Rachitis nicht durch Ca-Mangel an sich bedingt ist, so kann doch zuweilen eine Ca-Zufuhr günstig sein. Aus „Verbindungen von kolloidem Charakter von Trikalziumphosphat mit Eiweißkörpern“ als Schutzkolloiden wird das Ca in größerer Menge vom Darm resorbiert als aus reinem Trikalziumphosphat.

R. E. Lg.

Böttner, A., Ueber Kollargolwirkung mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung der Kollargolbestandteile. (Münch. mediz. Wochenschr. 68, 876, 1921.)

Kollargol Heyden besteht aus 70 Proz. Ag und 30 Proz. Eiweißkörpern als Schutzkolloid. Die katalytische, adsorptive, antibakterielle, resorptive und diuretische Wirkung ist auf den Ag-Gehalt bezogen worden. Außerdem hat es bei intravenöser Injektion und genügend hohen Gaben Schüttelfrost, hohes Fieber und Leukozytenvermehrung zur Folge: Reaktionen, die man bei intravenöser Injektion von körperfremdem Eiweiß beobachtet.

Nach Voigt (Militärärztl. Zeitschr. 1917, 367) soll das Schutzkolloid allein die Körpertemperatur beim Menschen nicht beeinflussen. Spätere Tierversuche zeigten ihm eine Steigerung des Schüttelfrostes je größer (gealterter) die Silberteilchen sind.

Verf. konnte die Wirkungsweise des Heyden'schen Schutzkolloids einer- und des ungeschützten Silbers andererseits am Menschen untersuchen. Dabei stellte es sich heraus, daß die intravenösen Schutzkolloidinjektionen in allen Fällen eine stärkere und teilweise auch anhaltendere Temperaturreaktion zur Folge hatten. Auch intramuskuläre Injektionen erzeugten geringes Fieber und eine Leukozytose. Das Schutzkolloid hat also die typische Wirkung von körperfremdem Eiweiß. — Dagegen führte die Injektion von so viel ungeschützter kolloider Silberlösung, wie 10 ccm Elektrokollargol Heyden entsprechen, zu keiner Temperaturbeeinflussung. Die Silberkomponente schwächt (durch Adsorption?) die Eiweißwirkung des Schutzkolloides etwas ab. „Die hauptsächlichste Wirkungsweise des Kollargols beruht demnach bei der üblichen Dosierung (5–10 ccm einer zweiprozentigen Lösung) nicht auf der eingangs erwähnten Silberwirkung im Körperinneren, sondern in einem nichtspezifischen Gewebsreiz.“ Die Wirksamkeit intramuskulärer Injektionen bei septischen Erkrankungen (sehr langsame Ag-Resorption!) spricht gegen die Wirkung der großen Oberfläche resp. einer adsorptiven oder antibakteriellen Wirkung. Eine katalytische wäre wohl möglich. Auch Voigt (Kolloid-Zeitschr. 27, 175, 1920) hält neuerdings bei intramuskulären Injektionen den Gewebsreiz und die dadurch bedingte Leukozytose für das zunächst wirksame Moment. — Das Silber ist also im Kollargol nicht unnötig, sondern es wird im Körper deponiert und wirkt dort als Reiz. R. E. Lg.

Detiefen, Anwendung einer zweiprozentigen wässrigen Tierkohleaufschwemmung (Carbo medicinalis Merck) bei Lumbago. (Berl. Tierärztl. Wochenschr. 37, 315, 1921.)

Verf. hat ein von Lumbago befallenes Pferd durch intravenöse Injektion von 200 ccm geheilt. Auch bei septischen Erkrankungen und bei fieberhaftem Katarrh der oberen Luftwege bei Pferden hatte er Erfolge damit. Er glaubt, diese Kohleaufschwemmung an Stelle des sehr viel teureren Inkarbons empfehlen zu können.

R. E. Lg.

Eerland, L., u. W. Storm van Leeuwen, Adsorption von Giften an Körperbestandteile. I. Das Bindungsvermögen von Serum und Hirnsubstanz für Kokain. (Kgl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 28, 735, 1920.)

Durch Zugabe von Serum oder Hirnsubstanz-Extrakt wird die Kokainwirkung erheblich abgeschwächt. [Vergleiche die Angaben von Spiethof, der nur von Toxizitätsverminderung, nicht aber von einer Verminderung der therapeutischen Wirksamkeit spricht. Ref.] Es handelt sich nicht um eine chemische, sondern um eine rein physikalische Adsorptionswirkung.

R. E. Lg.

Friedberger, E., u. E. Putter, Ist das Anaphylatoxin charakterisiert durch eine eigenartige Flockungsphase der Serumglobuline? (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. (Orig.) 30, 321, 1920.)

Die von Duld (Arch. f. Hyg. 89, 101, 1919) aufgestellte Behauptung wird widerlegt. Auch die primäre Giftigkeit der Sera steht nicht in Zusammenhang mit den Flockungen.

R. E. Lg.

Friedberger, E., u. P. Konitzer, Die Filtrationsfähigkeit des Anaphylatoxins durch keimdichte Filter (Berkefeldkerzen und Membranfilter de Haen). (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. 31, Heft 4/5, 1921.)

Durch neue Berkefeldkerzen wird das Gift zunächst stark adsorbiert. Nach adsorptiver Sättigung geht es ungeschwächt hindurch. Durch Verstopfung vermindert sich dann die Durchlässigkeit wieder.

R. E. Lg.

Konitzer, P., Zur Theorie und Praxis der neueren sero-diagnostischen Methoden der Syphilis, insbesondere der Meinicke'schen Reaktion, der dritten Modifikation nach Meinicke und der Sachs-Georgi'schen Reaktion. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. (Orig.) 30, 1, 1920.)

Diese Ausflockungsreaktionen können als Kolloidreaktionen aufgefaßt werden. Als Ursache der Globulinflockung kann eine primäre Wasserentziehung der Globuline angesehen werden. Die Ansicht Meinicke's, daß die wirksamen Extraktbestandteile sich nicht an der Flockung beteiligen, erweist sich als richtig. Der Unterschied zwischen Normal- und Luesserum ist ein gradueller.

R. E. Lg.

Luger, A., Ueber die Wirkung metallischen Kupfers und Silbers auf Diastase. Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten oligodynamischen Phänomene. (Biochem. Zeitschr. 117, 153, 1921.)

Oligodynamisch geschädigte Diastase konnte durch KCN, Na₂S₂O₃ oder NaCl wieder wirksam gemacht werden. Aus diesen Versuchen sowie aus den Beobachtungen über rhythmische Fällungen im oligodynamischen Bakterienplattenversuch wird [abermals] geschlossen, daß die oligodynamischen Phänomene durch Lösungsvorgänge zu erklären seien. R. E. Lg.

Meier, C., Narkotika und kolloide Ladung. (Münch. Med. Wochenschr. 68, 594, 1921.)

Zusatz verschiedener Narkotika beschleunigt die Entladung menschlicher Erythrozyten in physiologischer Kochsalzlösung. R. E. Lg.

Meier, K., **Narkose und kolloide Ladung.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 961, 1921.)

Da die Narkose in einer Herabsetzung der Zell-erregbarkeit besteht, letztere aber enge Beziehung zu den elektrischen Verhältnissen der Zellkolloide hat, ist es von Bedeutung, daß Methyleurethan, Aethyleurethan und Aethylalkohol in narkotischen Konzentrationen die Entladung menschlicher Erythrozyten begünstigen. R. E. Lg.

Nöther, P., **Neuere Untersuchungen über Normosal.** (Münch. Med. Wochenschr. 68, 545, 1921.)

Normosal ist die nach W. Straub hergestellte Salzmischung, welche beim Lösen in Wasser Ringerlösung gibt. Will man klare Lösungen haben, so ist Vorsicht geboten beim Erhitzen (zum Sterilisieren.) Bei 75° tritt eine merkliche Opaleszenz auf. Bei 95° erscheint die erste Ausscheidung eines feinsten Niederschlags. Diese Trübungen verschwinden beim Stehen nach mehreren Stunden wieder. Bei der Opaleszenz handelt es sich um eine kolloide Ca-Verbindung. In der Wirkung auf das ausgeschnittene Froschherz ist die Wirkung einer solchen opaleszierenden Lösung noch vollkommen normal. R. E. Lg.

Pautrier, **Das Schwefelöl in der Dermatologie.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 1003, 1921.)

Verf. ist nicht zufrieden mit den Wirkungen des per os, subkutan oder intravenös verabreichten kolloiden Schwefels. Für Psoriasis-Akne-Haarausfall verwendet er Sulfur 8, Ol. cholesterin. 80, Eukalyptol 20. R. E. Lg.

Rolly, F., **Ueber die moderne Reiztherapie.** (Münch. med. Wochenschr. 68, 835, 1921.)

Es „lösen Nicht-eiweißkörper, wie z. B. das Kollargol, Elektrargol, Argochrom, Goldpräparate wie das Krysolgan gewöhnlich fast dieselben Reaktionen im gesunden und kranken Organismus wie die Proteinkörper aus“. [Hierzu eine Bemerkung der Heyden A. G. zu der Arbeit von Böttner: Das Ausgangsmaterial des Schutzkolloids erleidet zwar bei der Herstellung von Kollargol Veränderungen. Die Eiweißnatur bleibt jedoch vollkommen erhalten. Ref.] R. E. Lg.

Hülse, W., **Ueber den Einfluß der Kalksalze auf Hydrops und Nephritis.** (Zentralbl. f. innere Mediz. 41, Nr. 25, 1920.)

Der Streit, ob das Oedem hauptsächlich in einer Ansammlung von freier Flüssigkeit in den Zwischenräumen der Gewebe bestehe, oder ob (nach M. H. Fischer und nach Hülse, Virch. Arch. 225, 234) eine Quellung der Gewebeskolloide das Entscheidende sei, ist darauf zurückzuführen, daß die Vertreter der ersten Ansicht nur das voll entwickelte Oedem studierten, nicht aber die Pathogenese. Während des Präödems (wobei bis zu 6 kg Wasser im Körper retiniert werden können, ohne daß klinisch manifeste, durch Dellenbildung bei Druck kenntliche Oedeme auftreten) spielt ein abnorm hoher Quellungsgrad der Gewebelemente die Hauptrolle. Erst mit zunehmender Entwicklung des Oödems tritt in der Regel die Beteiligung der Gewebelemente an der hydropischen Schwellung dem Volum nach zurück. Aber diese primäre Quellung bleibt doch der Grund für das zweite Phänomen: für die Ansammlung des Wassers in den Gewebsspalten. Indem nämlich auch die Endothelien der Blut- und Lymphkapillaren an der allgemeinen Quellung teil-

nehmen, kann infolge von Kapillarverlegung die nicht mehr kolloid bindbare Gewebsflüssigkeit nicht mehr abfließen und sammelt sich in sogen. Gewebsspalten. [Vergleiche auch Liesegang „Hirnschwellung“, Ergebn. d. Neurol. u. Psychiatrie 2, 174, 1912.] „Die vermehrte Transsudation und die gehemmte Resorption beim Oedem haben also ihre Ursache nicht in Störungen von Membranfunktionen der Blut- und Lymphkapillärwände, sondern in den bei den ödembedingenden Krankheiten in ungehemmte Wirksamkeit tretenden Kolloideigenschaften der Gewebelemente.“

Wäre eine Permeabilitätsverminderung die Ursache, so sollte man von Kalksalzen eine noch weitere Verschlimmerung infolge ihrer abdichtenden Wirkung erwarten. In Wirklichkeit konnte aber Verf. bei reichlichen Gaben (bis zu 20 g CaCl_2 per os pro Tag) in den meisten Fällen eine Besserung herbeiführen. Er führt diese auf die entquellende Wirkung der Kalksalze zurück. In kleinen Mengen kommt CaCl_2 gegen das so reichlich vorhandene NaCl nicht auf. R. E. Lg.

Plehn, **Ueber die intravenöse Behandlung mit kolloiden Silberlösungen.** (Therapie d. Geg. 62, 243, 1921.)

„Ob das für die älteren Elektrargole als Vorteil betrachtete Fehlen der fieberhaften Reaktion tatsächlich ein solcher ist, erscheint fraglich. Denn wahrscheinlich stehen Heilwirkung und Reaktion in gewissen Beziehungen zueinander.“

Verf. hat bisher keinen deutlichen Unterschied in der Wirksamkeit der gebräuchlichen Silberkolloide feststellen können.

Es scheint nicht gleichgültig zu sein, ob man 0,29 Kollargol in 5 proz. oder in 2 proz. Lösung gibt. Verf. zieht die stärkere Lösung in entsprechend kleinerer Menge vor, da die kolloiden Silberlösungen wegen der sonst erfolgenden Ausflockung nicht durch Zusatz von NaCl isotonisch gemacht werden können, und deshalb bei Verwendung größerer Mengen Hämolyse-Gefahr vorliegt. R. E. Lg.

Spiethoff, B., **Ueber den Einfluß von Serum auf die Toxizität von chemischen Mitteln und Eiweißkörpern.** (Berl. klin. Wochenschr. 1920, 797.)

Wird Neosalvarsan oder das Quecksilberpräparat Novasurol mit arteigenem oder Eigenserum subkutan oder intravenös injiziert, so wirkt es weniger giftig. Es handelt sich um eine Wirkung der Serumkolloide. Umgekehrt wird die Wirkung gewisser Eiweißkörper, die bei der Fiebertherapie Verwendung finden (Gonokokkenvakzine, Kaseosan, Natrium nucleinicum), erhöht. Die Verbindung einer artfremden Eiweißart an sich mit einer arteigenen kann nicht Ursache der gesteigerten Temperaturerhöhung sein; denn nach Injektion einer Mischung von artfremdem und arteigenem Serum tritt keine andere Wirkung als nach einem artfremden Serum ein. Eine dritte Wirkungsart ist die Herabsetzung der Reizwirkung von starkem Silberweiß (z. B. 20 Proz. Novargan) bei örtlicher Einwirkung auf Schleimhäute durch Serumzusatz. Kein anderes sogen. schleimiges Vehikel wirkt so stark. R. E. Lg.

Storm van Leeuwen, W., **Ueber den Einfluß von Kolloiden auf die Wirkung nichtkolloider Drogen.** I. (Journ. Pharm. and Exp. Ther. 17, 1, 1921.)

Ein Kaninchen verträgt eine höhere intravenöse Gabe von Pilokarpin, wenn diesem Kaninchenserum beigemischt worden war. [Vergleiche Spiethoff und Eerland.] Ein dauernder Schutz gegen Vergiftung wird jedoch durch die Adsorption nicht gewährleistet. Pilokarpin und Nikotin geben die gleiche Kurvenform

der Beziehung von Konzentration zur pharmakologischen Wirkung wie zur Adsorption auf Tierkohle.

R. E. Lg.

Storm van Leeuwen, W., u. J. W. Le Heux, Ueber den Zusammenhang zwischen Konzentrationen und Wirkungen von verschiedenen Arzneimitteln. (Pflüger's Arch. 177, 250, 1919.)

Starke Anzeichen dafür, daß der typische Verlauf der Konzentrations-Wirkungs-Kurve der Alkaloide und ähnlicher Stoffe dadurch zustande kommt, daß diese Stoffe, bevor sie auf das Organ einwirken, adsorbiert werden. Es entsprechen also die bei steigender Konzentration von den Geweben aufgenommenen Giftmengen der Adsorptionsisotherme und die Giftwirkung verläuft bis zu einem gewissen Maximum proportional der adsorbierten Giftmenge.

R. E. Lg.

Waterman, N., Physiologische Studien über den Krebs. I. Das Problem der Tumoren und der anorganischen Chemie. (Arch. Néerl. de Physiol. 5, 305, 1921.)

Die hier beschriebenen Verschiebungen des Verhältnisses von Ca und K je nach der Virulenz des Tumors könnten vielleicht einmal zu kolloidchemischen Deutungsversuchen leiten.

R. E. Lg.

Wiechmann, E., Zur Theorie der Magnesiumnarkose. (Pflügers Archiv 182, 74, 1920.)

Auf fein zerschnittene Frostmuskulatur wirken bei bestimmten Konzentrationen Mg, Co, Ni, [Co (NH₃)₆] quellend, Ca, Sr, Ba entquellend. Das deutet auf eine kolloidchemische Magnesiumwirkung hin: Quellung bei Mg; dagegen eine Konsolidierung der kolloiden Kittsubstanz oder der kolloiden Plasmahäute bei Ca, Sr, Ba. Bei Kombinationen zweier den beiden Gruppen angehörenden Ionen liegen die Gewichtswerte etwa in der Mitte zwischen den Werten für die einzelnen Kationen. Bezüglich der narkotischen Wirkung des Mg beim Menschen kann man daran denken, daß eine parenterale Mg-Zufuhr das Verhältnis zwischen Mg- und Ca-Ionen im Plasma stört. (Schon von Stransky angenommen.) Eine Aenderung im Verhalten der Kolloide der Synapse würde die Mg-Narkose sein. Spätere Ca-Zufuhr würde das alte Verhältnis wieder herstellen und so die Narkose aufheben.

R. E. Lg.

Zondek, S. G., Die Bedeutung kolloider Nährlösungen für die Funktion des normalen, erschöpften und vergifteten Herzens. (Biochem. Zeitschr. 116, 246, 1921.)

Die Verbesserung der Ringerlösung, welche Kestner, Bayliss u. a. durch Zusatz von etwa 3% Gummiarabikum herbeiführten, erweisen sich bei Untersuchungen am isolierten Frosherzen als nicht bedingt durch den kolloiden Charakter dieser Nährlösung. Die Tonussteigerung des normalen Herzens, die Wiederherstellung der Funktion des normalen Herzens und die von Löffler und Spiro (Koll.-Zeitschr. 26, 27, 1920) festgestellten Aufhebungen gewisser Giftwirkungen sind vielmehr bedingt durch den Kalzium-Gehalt des Gummiarabikums. (In 100g = 2,2g CaCl₂ und 0,8g K.) Das gleiche gilt von Gelatine (1,9g CaCl₂ und 0,1g K.) [Hieraus wäre der Ca leicht entfernbar. Ref.] Pharmakologisch indifferente Kolloide (fast) ohne diesen Salzgehalt, z. B. Tragant, sind wirkungslos. — Die Kochsalzlösung mit 7% Gummi, welche Bayliss als Ersatz bei Blutverlusten und zur Behandlung der mit Blutdrucksenkung einhergehenden traumatischen Toxämie verwendet, kann wahrscheinlich durch eine Ringerlösung mit erhöhtem Ca-Gehalt ersetzt werden. Aus

den Versuchen am Kaltblüter kann allerdings nicht unmittelbar auf Warmblüter geschlossen werden. Vielleicht spricht hier das Kolloid an sich doch eine Rolle. [Vgl. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 10, 222, 1912.] Vielleicht hat die Gummilösung noch den Vorzug, daß sie als Schutzkolloid die Zufuhr relativ großer Ca-Mengen (0,3% CaCl₂) gestattet.

R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

a) Glühlampenfabrikation.

Campbell, N. R., u. J. B. H. Ryde, Das Verschwinden von Gas bei der elektrischen Entladung. I. (Philos. Mag. 40, 585, 1920.)

Bei den vorgetragenen tastenden Erklärungsversuchen für das lang bekannte „Verschwinden“ von Gasen in gebrauchten Röntgenröhren spielt auch die Möglichkeit einer Adsorption des Gases auf den Glaswänden eine Rolle. Dafür spricht u. a. die Tatsache, daß unter gewissen Bedingungen ein größerer Teil des Gases wieder frei auftreten kann, wenn man die Glaswand erhitzt. Aber wahrscheinlich kombinieren sich damit chemische Vorgänge, wie sie schon J. Langmuir (Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1310, 1912; 35, 105, 1913; 37, 1139, 1915) angenommen hat: Daß z. B. sehr stark erhitztes Wolfram den Wasserstoff in eine „aktive“ Modifikation, wahrscheinlich mit einatomigen Molekülen überführen kann. Diese adhärirten dann sehr stark an der Glaswand.

R. E. Lg.

Campbell, N. R., Das Verschwinden von Gas bei der elektrischen Entladung. II. (Philos. Mag. 41, 685, 1921.)

Alle Gase können durch die elektrische Entladung in einen Zustand übergeführt werden, daß sie auf der Glaswand adsorbiert werden, CO wird durch die Entladung in CO₂ übergeführt. CO₂ wird in größeren Mengen als CO oder Wasserstoff vom Glase festgehalten. Aus Stickstoff wird bei Gegenwart von glühendem Wolfram teilweise WN₂ gebildet, teilweise wird er aber als solches adsorbiert.

Besonders stark ist das Verschwinden von H₂, CO, N₂, wenn während der Entladung Phosphordampf zugegen war. Mehrere Gründe gegen eine chemische Deutung werden angeführt. Es wird angenommen, daß zuerst die Gase von der Glaswand adsorbiert werden und daß sich dann eine Schicht von niedergeschlagenem rotem Phosphor schützend gegen Wiederbefreiung darüber legt. Die Phosphorschicht bildet eine neue Oberfläche, welche weiteres Gas adsorbieren kann.

R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Carpenter, H. C. H., u. C. F. Elam, Kristallwachstum und Rekristallisation in Metallen. (Engineering 110, 385, 1920.)

Der Dispersitätsgrad der Kristalle, welcher bei einer bestimmten Temperatur erreicht wird, ist abhängig vom Deformationsgrad (Bearbeitung). Während ein Kristall von einem anderen resorbiert (durchdrungen) wird, kann er selber auf einer anderen Seite einen dritten durchdringen.

R. E. Lg.

Endell, K., Erforschung des Sinterungsvorgangs. (Zeitschr. f. Metallkunde 13, 127, 1921.)

Analog wie bei den Metallen beobachtet man auch bei den Oxyden lange vor der Verflüssigung gegenseitige Diffusionen. Allgemein begleiten chemische Reaktionen innerhalb des festen Zustandes den Sinterungsvorgang.

R. E. Lg.

Matliff, W. C., u. J. D. Davis, **Die Trennung der Mineralkörper vom natürlichen Graphit.** (Chem. Metall. Engin. 32, 1027, 1920.)

Allmählich die doppelte Gewichtsmenge Wasser zum fein gepulverten Graphit zusetzen. Dann werden noch ein Teil Paraffinöl auf zwei Teile Graphit hineingerührt. Oel und Graphit agglomerieren, während die verunreinigenden Mineralkörper im Wasser suspendiert und entfernt werden können. Beseitigung des Oels durch Destillation. Das Oel kann ersetzt werden durch Benzin, Toluol und besonders Tetrachlorkohlenstoff. R. E. Lg.

d) Photographie.

Capstaff, J. G., u. E. R. Bullock, **Eine Erzeugung von panchromatischer Empfindlichkeit ohne Farbstoffe.** (Brit. Journ. of Photogr. 67, 719, 1920.)

Rotempfindlichwerden von Bromsilbergelatineschichten durch Vorbehandlung mit Natriumbisulfid oder freier schwelliger Säure. (Natriumsulfid wirkt nicht so.) Das wird durch die Wirkung des entstandenen kolloiden Silbers erklärt. R. E. Lg.

Formstecher, F., **Die Entstehung der verschiedenen Farbtöne bei der Goldtonung.** (Phot. Rundschau 57, 162, 1921.)

Trotz reichlicher Substitution des Silbers durch Gold geben saure (getrennte) Goldbäder rötliche Töne. Das Gold ist hier sehr hochdispers. Viel geringer ist die Dispersität des blauen Goldes aus neutralen oder schwach alkalischen Bädern. — Goldbäder, die AgCl-lösende Stoffe enthalten (Rhodanid oder Thiosulfat), erzeugen, einerlei ob sauer oder alkalisch, stets blaue Töne. Durch diese AgCl-Entfernung soll erstens eine Koagulation der Silberkeime erfolgen (Gelbbraunwerden), und zweitens eine Erleichterung des Zutritts der Goldlösung zum Silber. Dagegen wird die Tonung sehr erschwert durch Anlagerung von weiterem AgCl infolge eines NaCl-Vorbades. Noch stärker verzögernd wirken KBr und KJ. Dagegen wirken solche Alkalihaloiden günstig, wenn man sie bei goldsalzhaltigen (selbsttonenden) Papieren anwendet. Hier ist das Gold schon im Kontakt mit dem Silber. Das neugebildete Silberhaloid wirkt günstig, indem es das Wegdiffundieren des Goldsalzes erschwert. R. E. Lg.

Jones, L. A., und N. Deisch, **Die Messung der Körnigkeit von photographischen Niederschlägen.** (Journ. of the Franklin Inst. 190, 657, 1920.)

Bei der Besprechung des Dispersitätsgrades wird hier unterschieden zwischen dem einzelnen Korn (grain) und der Körnigkeit (graininess). Das Korn erreicht $0,5 \mu$ Durchmesser in wenig-, und 1 bis 10μ in hochempfindlichen Platten. Die Verteilung derselben in der Gelatine ist keine gleichmäßige. Oft schließen sich 5 bis 20 zusammen. Zuweilen lagern sich auch einige dieser größeren wieder zusammen. [Primär- und Sekundärteilchen. Ref.] Die Körnigkeit kann sich bei Vergrößerungen unliebsam bemerkbar machen.

Das Korn wird nach früheren Untersuchern im allgemeinen wenig beeinflusst durch Wechsel des (chemischen) Entwicklers. Dagegen ergibt sich hier ein sehr wesentlicher Einfluß auf die Körnigkeit. Beschleunigung der Entwicklung braucht nicht immer zu einer Verminderung der Körnigkeit zu führen. Das geschieht z. B. nicht bei der Beschleunigung

durch Erwärmung. Paraphenylendiamin allein mit Sulfid entwickelt sehr langsam und gibt geringe Körnigkeit. Zugabe eines Alkalis beschleunigt die Entwicklung außerordentlich und vergrößert die Körnigkeit. Vielleicht geht hierbei eine physikalische Entwicklung in eine chemische über. Wenn bei typischer chemischer Entwicklung die Vermehrung des Alkalis gewöhnlich eine Beschleunigung der Entwicklung und eine Verminderung der Körnigkeit herbeiführt, so erscheint dies nicht sicher als eine Funktion der Entwicklungsgeschwindigkeit. Denn es äußern sich besondere Eigenschaften der verschiedenen Alkalien. R. E. Lg.

Mees, C. E. K., **Die Struktur des photographischen Bildes.** (Journ. of the Franklin Inst. 191, 631, 1921.)

In der Regel haben die AgBr-Kristallplättchen, aus welchen sich eine höher empfindlichere Trockenplatte zusammensetzt, nur $\frac{1}{15}$ von ihrem Durchmesser als Dicke. Sie liegen infolge von Trocknungserscheinungen in der Emulsion [welcher Art könnten diese sein? Ref.] mit der großen Fläche parallel zur Oberfläche der Schicht. Bei der Betrachtung in polarisierten Licht zeigen die Kristalle selbst und zuweilen auch die sie umgebende Gelatine Spannungs-doppelbrechung. Da alle Trockenplatten des Handels AgJ enthalten, rührt dies vielleicht von der Einlagerung des Jods ins Kristallgitter her. [Weshalb keine Kontrollversuche mit reinem AgBr? Ueber den Einfluß der Kristalle auf die Gelatine vgl. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 10, 225, 1912.]

Fügt man bei der Emulsionsbereitung allmählich AgNO₃ zur KBr-haltigen Gelatine, so wächst die Anzahl der AgBr-Körner. Aber nicht proportional dem AgNO₃-Zusatz. Weil ein Teil des neugebildeten AgBr zum Wachsen der Keime verwendet wird. R. E. Lg.

Lüpke-Cramer, **Zur Entwicklung mit Amidol und seinen Verwandten.** (Phot. Korresp. 58, 121, 1921.)

Als „Entwicklungsparadoxie“ hatte Lüpke-Cramer (Phot. Ind. 1920, 173) bezeichnet, wenn eine weniger konzentrierte Amidollösung eine Bromsilbergelatineschicht rascher entwickelte als eine konzentriertere. Er glaubte damals, daß die Adsorption der hydrolytisch abgespaltenen HCl durch die Gelatine dabei eine Rolle spiele. Ein analoges Verhalten von nassen Bromsilberkollodiumplatten veranlaßt ihn, diese Adsorptionstheorie nun fallen zu lassen. R. E. Lg.

e) Färberei.

Clark, A. B., **Die Beizwirkung der Ferro- und Ferrizyanide der Metalle.** (Journ. of. Physik. Chem. 21, 776, 1917.)

Dieselben wirken bei Ueberschuß von etwas Ferro- bzw. Ferrizyanion vornehmlich auf basische Farben. Ferrizyanide wirken stärker. AgCl und AgBr sind außerordentlich wenig wirksam. AgJ nähert sich wenigstens etwas dem Ferrozyanid. [Diese Feststellungen sind auch für photographische Zwecke von Bedeutung. Ref.] R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Zoller, H. F., **Studien über die Viskosität des Kaseins.** (Journ. of General Physiol. 3, 635, 1921.)

Das Maximum der Viskosität der Lösung in NaOH, KOH, LiOH, NH_4OH liegt fast bei dem gleichen pH jedes Alkalis, nämlich zwischen 9,1 bis 9,25. In der gleichen Region liegt es für Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_3AsO_4 , NaF , Na_2PO_3 . Bei Lösungen in Borax dagegen zwischen 8,15 und 8,2 pH . R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Keining, E., Ueber die Benutzung des Hoffmann'schen Leuchtbildverfahrens zum Studium von Mikroorganismen, insbesondere zum Nachweis von Tuberkelbazillen in fixierten, gefärbten Präparaten. (Münchn. med. Wochenschr. 68, 131, 1921.)

Koch'sche Bazillen lassen sich besonders leicht und sicher durch Dunkelfelduntersuchung nachweisen. R. E. Lg.

Oelze, F. W., Beobachtungskammer für Mikroorganismen und Blutkörperchen in ruhenden Medium für Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung, nebst Spezialobjektiv. (Münchn. med. Wochenschr. 68, 130, 1921.)

Statt des hängenden Tropfens, der für das Ultramikroskop Nachteile hat, wird eine dünne ruhende Flüssigkeitsschicht benutzt. Die Quarzkammer von Siedetopf gestattet, eine Flüssigkeit in 1 mm Dicke zwischen zwei Quarzplatten auszubreiten. R. E. Lg.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

12 n, 1. R. 47983. Dr. Eduard Richter, Hamburg, Hochallee 117. Verfahren zur **Darstellung von kolloiden Metallösungen** und zur Gewinnung der Kolloide in fester Form aus diesen Lösungen. 15. 7. 19. (19. 5. 21.)

82 a, 16. E. 23415. Karl Ebers, Ahrensburg, Holstein. Verfahren zur **Gewinnung von gelösten oder feinverteilten Stoffen aus Flüssigkeiten**. 22. 8. 18. (19. 5. 21.)

1 a, 25. M. 69508. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. H. Weil, M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn-horn, Berlin SW. 11. **Schaumschwimmverfahren** zur Konzentration von Kupfersulfidzerzen. 1. 6. 20 (23. 5. 21.)

2. Erteilungen.

1 a, 25. 338144. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, Dipl.-Ing. C. Weihe, Dr. H. Weil, M. M. Wirth, Frankfurt a. M., u. Dipl.-Ing. T. R. Koehn-horn, Berlin SW. 11. **Schaumschwimmverfahren**, bei dem das gepulverte Erz mit einem schaumbildenden Mittel unter Luftzutritt behandelt wird. 28. 5. 20. M. 69433. England 3. 10. 13. (9. 5. 21.)

Notizen.

Berichtigung. Ultrafiltrationsstudien an Lezithinsol von H. Bechhold und S. M. Neuschloß. Herr Dr. Hatschek (London) macht uns darauf aufmerksam, daß uns in unserer gleichbetiteltten Untersuchung (Koll.-Zeitschr. 29, Heft 2, 1921) ein Rechenfehler unterlaufen ist: Die Oberflächenspannung von Lezithin gegen Wasser errechnet sich danach zu $\sigma = 2,8 \text{ C. G. S.}$ Diese Zahl, welche noch weit niedriger ist als die von uns angegebene (S. 88 rechte Spalte, Zeile 23 v. o.) bestätigt in noch höherem Maß unsere Annahme, daß das eigentümliche Verhalten der Lezithinlösungen bei der Ultrafiltration letzten Endes auf die geringe Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Lezithin zurückzuführen ist.

Am 11. August starb unerwartet an den Folgen einer Operation

Prof. Dr. E. Knoevenagel

Die „Kolloidchemischen Beihefte“ enthalten die ersten fünf Abhandlungen einer überaus groß angelegten und mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Versuchsreihe über die Quellungserscheinungen der Azetylzellulose. Nicht nur die Kenntnis der speziellen Kolloidchemie dieses wichtigen Kolloids sollte durch diese Untersuchungsreihe gefördert werden. E. Knoevenagel beabsichtigte vielmehr auf Grund dieses genau studierten Falles einen erheblichen Vorstoß in das Gebiet der Theorie der Quellungserscheinungen überhaupt vorzunehmen. So schön es sein mag, inmitten intensivster Arbeit aufhören zu können, so traurig ist es für uns Mitarbeiter, Knoevenagel's Werk an dieser Stelle abgebrochen zu sehen.

Prof. Dr. K. Spiro ist zum o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Basel ernannt worden.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- M. Adolf und Wo. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, IV.
- A. v. Fischer: Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulose.
- J. Traube und P. Klein: Koll. Zustand schwerlös. Stoffe usw. in Wasser.
- P. Klein: Ueber Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.
- F.-V. v. Hahn: Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensoiden.
- A. Lottermoser u. R. Lehmann: Beiträge zur Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch kolloides MnO_2 .
- P. H. Prausnitz: Elektroosmotische Versuche mit de Haën'schen Membranfiltern.
- Wo. Ostwald u. A. Kuhn: Zur Kenntnis des sauren Geschmacks.
- A. Gutbier, Fr. Heinrich und J. Huber: Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.
- E. Epstein u. F. Paul: Zur Theorie der Serologie der Syphilis.
- M. R. Bonsmann: Kongorubin als klinisches Reagens.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, LIII.
- A. Fernau und Wo. Pauli: Ueber die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf anorganische und Biokolloide, III.
- M. A. Rakusin: Vergleichende Adsorption von organischen und anorganischen kolloiden Elektrolyten.
- M. H. Fischer und G. D. Mc Laughlin: Bemerkungen zur Theorie der Liesegang'schen Ringe.
- Wo. Ostwald: Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes I u. II.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten in Tontrübungen usw.
- H. P. Möller: Rhythmische Fällungserscheinungen in pflanzl. Zellmembranen.
- A. Kuhn: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organ. Säuren.
- M. H. Fischer: Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifenfabrikation, I und II.
- M. Samec u. S. Ferjancic: Studien über Pflanzenkolloide, XII.
- M. A. Rakusin: Die tierische Haut als amphoterer und kolloides Protein.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

Die Kolloidchemie auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Jena vom 14.—16. September 1921.

Von F.-V. v. Hahn (Leipzig).

Die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Jena stand recht eigentlich unter dem Zeichen der Kolloide. Sowohl das Hauptverhandlungsthema, Grenzflächenkräfte, als auch zahlreiche angemeldete Vorträge bewiesen das immer steigende Interesse und die immer weiter dringende Einsicht von der Bedeutung der Oberflächenerscheinungen, der dispersen Systeme und ihrer Erforschung. Es dürfte deshalb für die Leser der „Kolloid-Zeitschrift“ von besonderem Interesse sein, wenigstens durch kurze Referate die Hauptgesichtspunkte kennen zu lernen, die in den Vorträgen und in Diskussionen zum Vorschein kamen. H. Freundlich-Berlin leitete mit einem Vortrag über Konzentrations- und Potentialgefälle an Grenzflächen die Hauptverhandlungen ein.

Zunächst besprach der Vortragende, weshalb man im allgemeinen Grenzflächen mit besonderen Eigenschaften und von besonderer Zusammensetzung annehmen muß. Besonders ist es die deutlich zu beobachtende Eigenschaft der Anreicherung an Grenzflächen, die das Studium der Erscheinungen notwendig macht. In Systemen Flüssig-Gasförmig (Beispiel: Amylalkohol in schäumendem Wasser) bemerkt man stets, daß im Schaum eine höhere Konzentration an gelöstem Stoff vorhanden ist, als in der Flüssigkeit selbst. Die Erscheinung wird stets dann eintreten, wenn der gelöste Stoff die Oberflächenspannung erniedrigt, denn dann wird er, als Träger freier Energie, in der Oberfläche angereichert werden. Auch in Systemen

Flüssig-Flüssig (Beispiel: Paraffinöl, das durch eine wässrige Lösung von Nonylalkohol perlt), ferner in Systemen Fest-Flüssig (Kohle, Meerschäum, Kieselsäure und Essigsäurelösung) und Fest-Gasförmig treten die gleichen Erscheinungen auf, die in einer lockeren Bindung des angereicherten Stoffes (Adsorptiv) an der Oberfläche des Adsorbens zu bestehen scheinen. Während die indirekte Messung leicht auszuführen ist, ist die direkte Messung bisher nicht möglich gewesen.

Man kann also wohl von Anziehungskräften des Adsorbens auf die Moleküle des Adsorptivs reden. F. Haber und J. Langmuir (übrigens schon Chevreuil. Der Ref.) machten die Annahme, daß an den Oberflächen von Adsorbentien die Valenzen nicht vollständig abgesättigt seien, und somit die Adsorptionskräfte gleich seien den Anziehungskräften dieser unabgesättigten Valenzen. Bequemer als die Annahme von Oberflächenspannung einerseits und Anziehungskräften andererseits (diese Begriffe stehen nicht im Widerspruch zueinander) ist die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Anreicherungsbestreben und dem Bestreben in Lösung zu gehen.

Man kann oft nicht entscheiden, ob eine Erscheinung ausschließlich auf Adsorption zurückzuführen ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß diese meist schneller und reversibel erfolgt. In kleinen Konzentrationen folgt sie dem Henry'schen Satz gut, in größeren jedoch so wenig, daß die Adsorptionsformel $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ die Verhältnisse in den meisten Fällen gut

wiedergibt. Bei Gasen geht die Adsorption oft mit der Verdichtbarkeit Hand in Hand. Merkwürdig schwächer ist sie nur bei den Edelgasen (Neon, Helium), vielleicht, da sie chemisch wenig reaktionsfähig sind. — In Lösung ist die Adsorption von der Natur der Oberfläche weniger abhängig. Die Oberflächenspannung steigt in homologen Reihen an; bis zur Undezylsäure konnte ein gleichzeitiges Ansteigen der Adsorption nachgewiesen werden. Andere Gesetzmäßigkeiten wären z. B., daß aromatische Stoffe stärker adsorbiert werden als aliphatische, ferner, daß Sulfogruppen ganz allgemein die Adsorbierbarkeit herabsetzen. Treten mehrere adsorbierbare Stoffe an ein Adsorbens heran, so verdrängen sie sich gegenseitig, so daß das stärkste adsorbierbare den gegebenen Fällen schon adsorbierten anderen Stoff wieder freimacht. Auch hier gilt die Traube'sche Regel, daß die Verdrängung beim Anstieg in homologen Reihen wächst.

Treten an einer Grenzfläche Reaktionen auf, so kann man die Entscheidung, wie weit es sich dabei um Adsorptionserscheinungen handelt, dadurch fällen, daß man einen stärker adsorbierbaren Stoff hinzufügt und beobachtet, ob die durch diesen erreichte Verdrängung einen Einfluß auf die Reaktion ausübt. — Eine andere mit hineinspielende Frage ist die Benetzbarkeit, wenn z. B. ein festes Adsorbens und zwei nur begrenzt mischbare Flüssigkeiten vorliegen. Diese Frage ist wichtig für die Theorie des Schwimmaufbereitungsverfahrens. — Alle bisherigen Bemerkungen bezogen sich auf Nicht-elektrolyte oder nur schwache Elektrolyte als Adsorbentien. Bei starken muß man mit der Anwendung von Adsorptionsgesetzmäßigkeiten vorsichtig sein, weil sich da auch die Hauptvalenzen bestätigen können. — Letztlich seien die Versuche F. Paneth's erwähnt, der einen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption bei den Lösungen von Radiumsalzen gefunden hat.

Ein besonderes Interesse hat nun die Frage, wie die Adsorptionserscheinungen denn auf die Messung galvanischer Ketten von Einfluß sind. Selbst die stärksten adsorbierbaren Stoffe sind bei Metallelektroden von verschwindend geringem Einfluß; nur dann erhält man selbstverständlich eine Veränderung, wenn der zugesetzte Stoff mit den Metallionen in Wechselwirkung tritt. Andere elektrokinetische Erscheinungen, wie Elektro-Osmose, Strömungspotentiale, Elektrophorese usw., werden durch Adsorptionserscheinungen stark beeinflusst.

Während Helmholtz nur eine Potentialdifferenz annimmt, erscheint eine Trennung in eine Nernst'sche Phasendifferenz ϵ und eine elektrokinetische ζ vorteilhaft. Es läßt sich nachweisen, daß sich beide verschieden verhalten. Das an Glaskapillaren leicht zu messende Potential ϵ ist abhängig von der H^+ - und OH^- -Konzentration in der Lösung, dagegen ziemlich unabhängig von oberflächenaktiven Stoffen; anders verhält sich das Potential ζ . Bei den Strömungspotentialen kann es zu Umlagerungen kommen, daß eine anfänglich negativ geladene Glaswand positiv wird, und umgekehrt. Die wahrscheinlichste Hypothese ist nun die, daß man es nicht, wie die Helmholtz'sche Anschauung war, mit einer molekularen Schicht zu tun hat, in der die Potentialdifferenz auftritt, sondern daß diese sich tief in die Flüssigkeit hinein erstreckt. Die ϵ -Potentialdifferenz würde dann zwischen der Glaswand und der festhaftenden Haut bestehen, der ζ -Sprung zwischen der Haut und der bewegten Flüssigkeit. Die Wasserfallelektrizität würde sich auf das ζ -Potential gründen; auch hier haben die Farbstoffe und oberflächenaktiven Stoffe einen großen Einfluß. Letztlich glaubt der Vortragende, daß das ζ -Potential bei dem Zusammenballen bei der Flockung eine erhebliche und ausschlaggebende Rolle spielt. Je kleiner das elektrokinetische Potential ist, desto schneller erfolgt die Flockung. — Bei anderen Erscheinungen jedoch treten beide Potentiale zusammen auf (Beispiel: Quecksilber gegen eine wässrige Lösung unter Einfluß eines Potentials), dann wird die elektrokapillare Kurve sowohl durch Farbstoffe usw., als auch durch H -Ionen beeinflusst.

In der Diskussion, die leider infolge des steten Zeitmangels sehr beschränkt werden mußte, wies zuerst M. Bodenstein-Hannover darauf hin, daß Adsorptionserscheinungen von SO_2 an Platindraht nach seinen Messungen Werte ergeben haben, die eine monomolekulare Schicht ausschließen. Entgegnet wurde von Paneth-Hamburg, daß nach seinen Messungen adsorbierende Kristallpulver von Farbstoffen nie mehr als bis zu 17 Proz. der Oberfläche bedeckt werden, auch wenn die Adsorption unter den günstigsten Bedingungen verläuft; dies spricht für eine monomolekulare Schicht. Auf den Einwand, daß man Adsorptionen in Systemen, in denen keine Ionen vorhanden sind (Diamant-Paraffinöl), nicht wahrnehmen kann, diese also von Ionen abhängig sei, erwiderte W. Nernst-Berlin, daß man die Moleküle

doch nicht als Kraftzentren ansehen solle, da sich ihre innere Energie bei dem Eintreten in eine Oberflächenschicht ändert. Zuletzt forderte J. Traube-Charlottenburg, daß man überall da Adsorptionskräfte annehmen solle, wo die Oberflächenspannung einem Minimum zustrebt. Die große Adsorbierbarkeit aromatischer Stoffe erklärt sich vielleicht aus der Tatsache, daß die Lösungen dieser Verbindungen teilweise kolloid sind.

Der zweite Vortrag über Oberflächenspannung wurde von A. Eucken-Breslau über die Theorie der Adsorptionsvorgänge gehalten. Das Versuchsmaterial, so führte der Vortragende aus, ist für eine theoretische Bearbeitung der Adsorptionsvorgänge allgemeinsten Art längst nicht gut durchgearbeitet. Er beschränkt sich deshalb auf die Adsorption an Kohle, Glimmer und ähnlichen Stoffen, die physikalischer Art ist, da ja auch Argon, das chemisch nicht reagiert, adsorbiert wird. Das ist im Gegensatz zur Auffassung J. Langmuir's zu betonen, der besonderen Nachdruck auf die chemische Natur der Bindung legt. Während die bisherigen Untersuchungen an Kohle und pulverförmigem Material den Mangel zeigten, daß man die Größe der Oberfläche der Adsorbentien nicht kannte, stellte J. Langmuir Versuche an glatten Glimmer- und Glasplatten an. Seine Versuche wurden bei sehr geringen Drucken ausgeführt, die 0,1 mm Hg nicht überschritten. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Quantität der Adsorption unbedingt für eine ganz dünne, etwa monomolekulare Schicht spricht, da auch bei Sättigung ziemlich wenig adsorbiert wird. Der Vortragende beschränkt sich auf einen Entwurf einer kinetischen Theorie, deren letztes (vorläufig nur teilweise erreichbares) Ziel darin besteht, nähere Angaben über die Adsorptionskräfte zu erhalten, die auch für die Zwecke der Erforschung des Atombaues von Bedeutung sein würden.

Man geht am besten von dem ersten, linearen Teil der Adsorptionsisotherme aus, der bei verschiedenen Temperaturen eine sehr verschiedene Neigung besitzt. Bei höheren Drucken wird möglicherweise ein Grenzwert für die adsorbierte Substanzmenge erreicht. Die parabolischen Kurven nach H. Freundlich sprechen allerdings gegen das Vorhandensein eines wirklichen Grenzwertes; besonders bei höheren Temperaturen kommt man schwer an eine Sättigung heran.

Zu einer Vorstellung, wie die Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Druck

(bei geringen Drucken) zustande kommt, gelangt man wie folgt: Man nimmt an, daß man eine Schicht von monomolekularer Ausdehnung vor sich hat; auf sie treffen in der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl Moleküle aus dem Gasraum ein, verweilen eine Zeit lang und werden wieder herausgeschleudert; man kann sogar direkt von einer mittleren Verweilzeit reden. Beträgt diese τ und prallen in der Zeiteinheit n Moleküle auf, so wird die Anzahl der gleichzeitig anwesenden (adsorbierten) Moleküle durch die Formel $\eta = \tau \cdot n$ wiedergegeben. Da n proportional dem Gasdruck ist, kann man

die Formel aufstellen $n = \frac{p}{\sqrt{2\pi k T m}}$, worin k

die Boltzmann'sche Konstante, m die Masse des Moleküls ist. Man kommt jedoch mit dieser Ueberlegung allein nicht sehr weit, da man nichts über die Temperaturabhängigkeit von τ erfährt, auf die es gerade ankommt. Man hat es mit einem Gleichgewicht zu tun zwischen den die Moleküle anziehenden Kräften und dem, die Moleküle wieder in den Gasraum ausschleudernden thermischen Druck, der von der Wärmebewegung herrührt. Infolgedessen legen sich die Moleküle nicht fest auf die adsorbierende Oberfläche an, sondern führen noch Bewegungen aus; hierbei stellt sich ein Dichtegefälle der adsorbierten Moleküle ein, d. h. es bildet sich eine wenn auch recht kleine „Atmosphäre“ über der Oberfläche aus. Die Formel für die Konzentration c_x an der Stelle

x würde dann sein $c_x = c_\infty \cdot e^{-\frac{\chi}{\tau \mu}}$ worin χ das Potential der betreffenden Molekel an der betreffenden Stelle sein soll. (Diese Formel wird mit der bekannten barometrischen Höhenformel identisch, wenn man setzt $\chi = g \cdot m \cdot h$.) Führt

man allgemein ein: $\chi = -\frac{a}{\chi^\mu}$ und integriert man nun x über die Schichtdicke, so erhält man für die adsorbierte Menge $\eta = \int_0^\infty c_x \cdot d x$, wenn σ den Atomradius darstellt. Die Endformel, zu der man gelangt, lautet vereinfacht:

$$\eta = \frac{c_\infty \cdot \Theta \cdot \sigma \cdot e^{\frac{c}{\tau}}}{\mu^\tau - b(\mu)}$$

$k c = \frac{a}{\sigma \mu}$ ist dann die potentielle Energie, die nötig ist, um ein Molekül in unendliche Entfernung aus der Oberfläche zu bringen. μ , die Potenz des Anziehungsgesetzes ließe sich bestimmen, wenn Θ , die Oberfläche, bekannt ist.

Leider sind die Messungen Langmuir's an glatten Oberflächen nicht ohne weiteres zur Berechnung von μ auf diesem Wege geeignet. Zerklüftungen der Oberfläche ändern dabei die Formel nicht sehr, doch kann man μ nicht berechnen, da im allgemeinen Θ nicht bekannt ist.

Die bisherigen Ueberlegungen setzen nun eine starre Oberfläche voraus. Wäre die Reichweite der Anziehung sehr groß, so macht der Unterschied zwischen ihr und einer elastischen Oberfläche nicht viel aus; bei kurzer Reichweite der Anziehungskraft ist aber die Elastizität der Oberfläche zu berücksichtigen. — Für χ muß nun eine erweiterte Formel eingesetzt werden, die nicht nur die Anziehung, sondern auch die Abstoßung einbegreift. Man kann etwa den Aus-

druck $\chi = -\frac{a}{\chi^\mu} + \frac{a}{\chi^\nu}$, wählen, wofür das erste

Glied der Anziehung, das zweite der Abstoßung entspricht. Eine gute Uebereinstimmung der Berechnung mit den Beobachtungen speziell für Stickstoff an Holzkohle erreicht man, wenn man $\mu = 6$ und $\nu = 4$ setzt. Aus der Neigung der Adsorptionsisotherme kann man die Größe des Adsorptionspotentials c ermitteln. Es ergibt sich, daß es im wesentlichen unabhängig von der Temperatur sein muß, wodurch manche Molekülmodelle, z. B. die Annahme des Vorhandenseins von elektrischen Dipolen widerlegt wird. Wie ist nun das Adsorptionspotential mit anderen physikalischen Größen in Zusammenhang zu bringen? Man kann das Attraktionspotential c' zwischen zwei gasförmigen, aneinander vorbeifliegenden Molekeln aus der freien Weglänge, die durch die Anziehung eine Aenderung erleidet, berechnen, die freie Weglänge ihrerseits ist aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung, Wärmeleitfähigkeit usw. zu berechnen. Es ergibt sich empirisch, daß c' etwa $\frac{3}{4}$ der absoluten Siedetemperatur gleichzusetzen ist. Als Adsorptionspotential zwischen einer Kohlenoberfläche (Siedepunkt zu 4000° angenommen) und einem Stickstoffmolekül berechnen sich auf diese Weise mit $\mu = 4$ aus gaskinetischen Daten der Wert $C = 1400$, während aus den Adsorptionsversuchen Werte zwischen 2000 und 2300 folgen. Im wesentlichen ist es daher die bei der Adsorption wirkende Kraft gleichartig mit der molekularen (van der Waal'schen) Attraktion in flüssigem und gasförmigem Zustand, die die Kondensationserscheinung usw. bedingt. Unter der vorigen Annahme von $\mu = 4$ und $\nu = 6$ kann man auch die Dichteverteilung an der Oberfläche errechnen. Fast sämtliche Mole-

küle werden an der Oberfläche zwischen 0,7 und 1,5 des Atomradius festgehalten.

Die „Sättigung“ des Adsorbens kommt nach einer besonders von Polanyi entwickelten Theorie dadurch zustande, daß ein bestimmtes „Adsorptionsvolumen“ sich mit komprimiertem Gas anfüllt. Die Adsorptionskraft müßte bei dieser Theorie eine relativ beträchtliche Reichweite besitzen. Nach den Versuchen von J. Langmuir entsteht indessen selbst im Sättigungszustand höchstens eine Schicht von monomolekularer Dicke, in der die einzelnen Molekeln noch weiter voneinander entfernt sind, als im Flüssigkeitszustand. Man muß daher annehmen, daß wenigstens bei Glimmer und Glas die Adsorptionskraft nur von einzelnen Punkten der Oberfläche ausgeht, und daß die Adsorptionskraft entweder nur eine Reichweite von der Größenordnung eines Molekularradius besitzt, oder daß die von den Oberflächenpunkten ausgehende Kraft zwar eine größere Reichweite besitzt, aber durch das Festhalten einer einzelnen Molekel vollkommen „abgesättigt“ wird.

Die sich an diesen Vortrag anschließende Diskussion ist nicht mit wenigen Worten wiederzugeben.

Der dritte Vortrag des Hauptverhandlungsthemas wurde von A. Nathansohn-Berlin über Erzaufbereitung mit Hilfe des Schaumschwimmverfahrens gehalten. Die unter diesem Namen zusammengefaßten Verfahren nutzen die Oberflächenkräfte aus, um mit ihrer Hilfe eine Trennung zwischen verhüttbarem Erz und taubem Gestein auszuführen. Zu der Aufschlammung von feinst gemahlenem Gestein in Wasser setzt man Oel und einen Elektrolyt zu und führt, wie der Vortragende an einem Demonstrationsversuch zeigte, zur Erzeugung von Schaum einen Luftstrom ein. Der Vorgang, bei dem Oel zur Schaumbildung, der Elektrolyt zur Trennung notwendig ist, geht nicht immer glatt von statten; man muß oft verschiedene Oelsorten und Elektrolyte ausprobieren. Ein viel verwandtes Verfahren besteht darin, daß man Oeltröpfchen durch die Erzaufschlammung, die schon Elektrolyt enthält, aufsteigen läßt, sie nehmen die verschiedenen Mineralien verschieden mit. Es handelt sich hierbei um verschiedene Anziehungen, die die verschiedenen Mineralien gegenüber den Oeltröpfchen ausüben und die bei sulfidischen Erzen meist höher ist als bei der Gangart. Die durch Bestimmung des Randwinkels zu messende Benetzbarkeit spielt dabei eine große Rolle. Man kann auch in der Erztrübe (Auf-

schlemmung) Kohlensäure einleiten oder entstehen lassen: die aufsteigenden Bläschen nehmen die sulfidischen Erze mit in die Höhe, die nun nach dem Platzen der Bläschen durch besondere Vorrichtungen aufgefangen werden müssen. Auch hier geht die Verschiedenheit des Mitreißens mit einem verschiedenen Randwinkel zwischen dem Mineral und der Grenzfläche Elektrolyt- CO_2 parallel. Auch durch Zusatz von Seife und Rühren kann man einen trennenden Schaum erzeugen: Fettsäuretröpfchen ziehen die sulfidischen Erze an, es beruht also das Schaumschwimmverfahren eigentlich auf einer differenzierten Flockung. Das Oel vermittelt die Anhaftung der Flocken an die Oberfläche des Schaumes. Das Oel muß dabei die Neigung haben, sich auf dem Wasser auszubreiten und an den Flocken das Wasser zu verdrängen. Der Elektrolyt aber bewirkt erst die Differenzierung, indem er die ursprünglichen Flocken zerlegt. So ist das Oel Schaumbildner und Sammler der Mineralteilchen. Da manche Oele mehr die eine Funktion, manche die andere ausüben imstande sind, kommt man oft durch Mischen zweier Oele zu den besten Resultaten. Da alle Aeüßerungen der Oberflächenkräfte zusammenwirken, und in der Praxis keine einheitlichen Stoffe verwendet werden, ist die Hoffnung auf eine allgemein gültige Theorie dieser Erscheinungen sehr schwach, und die Empirie wird kaum auszuschließen sein. Man kann die Flotation in die beiden Teilvorgänge der Oberflächenbereitung und der Koagulation spalten. Die Analogie des letzteren mit der Flockung von Solen geht sehr weit, nur daß hier die Teilchen aus Mineral + Oel bestehen. Die Ionen haben einen großen Einfluß auf die Aufladung der Grenzfläche. Verschiedene Schwefelsole verhalten sich z. B. gegen Elektrolyte ganz verschieden; die durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser erhaltenen flocken gut, die aus $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ hergestellten sind gegen Elektrolyte stabil. Eine verschiedene Hydratation ist daran schuld. — Zuerst tritt eine Koagulation zwischen Oel und beiden Mineralien ein; die Koagulate werden durch Säure getrennt. Das Experiment an jedem einzelnen Mineral ergibt, daß jedes geflockt wird, die Teilchen des Gangartkoagulates werden jedoch durch die Säure aufgelöst (wohl richtiger: dispergiert d. Ref.). Diese Differenzierung erfolgt nach Maßgabe der H-Ionenkonzentration; sie steht in keinem Zusammenhang mit den Erscheinungen der elektrischen Aufladung. Aluminium

wirkt stärker auflösend, selbst in Konzentrationen, wo keine H-Ionen vorhanden sind; Zr und Lanthan haben dagegen gar keine auflösenden Eigenschaften. Ein anderer Unterschied kann in der Hydratations- und Benetzungsfähigkeit begründet sein. So bildet sowohl das sulfidische Erz, als auch die Gangart mit einem Olein Flocken; die sulfidischen bilden einen Schaum, wogegen die der Gangart zu Boden sinken. Vielleicht treten hier balloelektrische Wirkungen auf. Triolein verhält sich ganz anders: Die Gangart ballt sich mit größeren Mengen des Oeles zusammen. Die Flocken sind säureunempfindlich. Die Scheidung erfolgt in diesem Falle durch Luftblasen; das Herantreten einzelner Mineralien an ein Oel verbürgt nicht ein gleiches Verhalten gegen Luft.

Der letzte Vortrag des Hauptverhandlungsthemas wurde von E. Warburg - Berlin über Oberflächenreaktionen in lebenden Zellen gehalten. Der Vortragende ging davon aus, daß die Aminosäuren, die als Bausteine des Eiweiß zu betrachten sind, in wässriger Lösung durch atmosphärischen Sauerstoff nicht angegriffen werden, während sie bei der Atmung in der Zelle zerlegt werden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion scheint also durch die lebende Zelle vergrößert zu werden. Ein Versuch beweist, daß diese Beschleunigung der an sich unendlich langsam verlaufenden Reaktion durch Adsorption, Verdrängung an Oberflächen usw. erfolgt. Beim Abkühlen von rotem Vogelblut zerreißen die Membranen und nach dem Auftauen schweben die festen Zellteile frei in der roten Flüssigkeit. Bringt man durch Zentrifugieren diese in eine tiefere Schicht, über der die klare Flüssigkeit steht, so kann man leicht nachweisen, daß nur die Schicht atmet, die die festen Zellteile enthält. Ein zweiter Hinweis, daß es sich bei der Atmung um Oberflächenreaktionen handelt, besteht in der Wirkung der Narkotika, die sämtlich stark oberflächenaktive Stoffe sind. Schon Faraday wies bei dem anorganischen Analogon, der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter besonderer beschleunigender Wirkung der Glasoberfläche, darauf hin, daß man die hemmende Wirkung von Aether darauf zurückzuführen habe, daß dieser die reagierenden Gase von der Glasoberfläche verdrängt. So mußte also ein Modell der Atmung der lebenden Zelle als integrierenden Bestandteil einen Stoff haben, der sich durch eine große adsorptionsfähige Oberfläche auszeichnet. Bringt man die wässrige Lösung einer Aminosäure mit Kohle und

Sauerstoff zusammen, so verschwindet die Aminosäure unter Sauerstoffaufnahme, während gleichzeitig Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelsäure als Endprodukte auftreten. Die Versuche, die zuerst an Zystinlösungen vorgenommen wurden, gelangen in ähnlicher Weise mit Leucin und Thyrosin. Die Geschwindigkeit dieser Oxydation ist beträchtlich. Eine 0,002 normale Lösung einer Aminosäure verbraucht ebenso viel Sauerstoff wie ein stark atmendes lebendes Gewebe. Diese Oxydation entspricht also der Eiweißverbrennung im lebenden Organismus sowohl in bezug auf die Endprodukte, als auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Es war deshalb auch von besonderem Interesse, die Wirkung auf das Modell zu untersuchen. Zu genauem Vergleich führt der Vortragende den Begriff der „Wirkungsstärke“ ein, indem er die reziproke Konzentration, die die Atmung auf die Hälfte herabsetzt, als charakteristisch für ein Narkotikum ansieht. Von den vielen Beispielen der Uebereinstimmung der Wirkungsstärken auf Modell und lebende Zelle, die der Vortragende anführt, sei hervorgehoben, daß z. B. die Endglieder homologer Reihen in jedem Fall die hundertfache Wirkungsstärke gegenüber der der Anfangsglieder haben. Daß es sich bei diesen narkotisierenden Wirkungen tatsächlich um Adsorptionsvorgänge handelt, kann man deutlich daraus ersehen, daß beim Zusatz der Narkotika steigende Mengen der vorher adsorbierten Aminosäuren wieder erscheinen, also von der Oberfläche der Kohle verdrängt werden. Es besteht aber auch ein quantitativer Zusammenhang zwischen dieser Verdrängung und der Sauerstoffaufnahme. Während man bisher in wässrigen Lösungen roten Vogelblutes keine Wirkung der Narkotika nachweisen konnte, gelingt dieser Nachweis unter Berücksichtigung der Adsorptionsverhältnisse an der Kohlenoberfläche stets. Der Verdrängungsgrad eines Narkotikums ist nun ein Maß für die Wirkung; er läßt sich für alle Narkotika unter Einsetzung des Molekularvolumens aus der Adsorptionsformel errechnen, wenn man ihn erst einmal für ein Narkotikum bestimmt hat. Nur bei Blausäure versagt dieser Zusammenhang. Sie wirkt wie die stärksten Narkotika in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,00001 Normalität, wird dagegen kaum wie die schwächsten adsorbiert. Diese Wirkung der Blausäure fügt sich jedoch gut in die Theorie ein, wenn man annimmt, daß nicht alle Teile der Zelloberfläche gleichwertig sind. Man kann sich diese mosaikartig zusammengesetzt denken

aus eisenhaltigen und eisenfreien Partien. (Eisen findet sich als lebenswichtiger Bestandteil bekanntlich zu ein Millionstel Millimol pro Gramm der Zellsubstanz.) Bei der nahen Verwandtschaft der Blausäure zum Eisen kann also angenommen werden, daß die narkotisierende Wirkung bereits dann eintritt, wenn alle eisenhaltigen Teile der Oberfläche bedeckt sind. Während ein Zusatz von Eisensalzen eine wässrige Aminosäurelösung nicht reaktionsfähiger macht, kann man durch Eisenzusatz zu der adsorbierenden Kohle die Wirkungsweise der Blausäure auch am Modell studieren. Aus der Wirkung der Blausäure kann man aber auch, wenn diese Theorie richtig ist, das Verhältnis der eisenhaltigen Bezirke der Zelloberfläche zu den eisenfreien errechnen.

In der Diskussion wies besonders Weigert-Leipzig auf die große Bedeutung derartiger Modelle für die Photochemie hin, in der auch das Eisen eine große Rolle spielt.

* * *

Von den weiteren 27 Vorträgen, die gehalten wurden, haben zwölf ein dispersoidchemisches Interesse, so daß die Referate für die Leser der Kolloid-Zeitschrift wichtig sein dürften. Sie sollen in möglichster Kürze darum hier in alphabetischer Reihenfolge folgen, wobei die Länge des Referates nicht als Maß für die Bedeutung des Vortrages angesehen werden möchte, da auch in besonders wichtigen Vorträgen die kolloidchemische Seite vielleicht nur in wenigen Sätzen gestreift wurde.

L. Berenyi-Berlin: Die theoretische Bearbeitung der Adsorptionsmessungen von Mac Gavark und Patrick. Die genannten Forscher haben die Adsorption von SO_2 an Kieselsäure untersucht; ihre Messungen, die sich auf ein Temperaturbereich von 193 bis 373 absoluten Graden beziehen, und unter den verschiedensten Drucken gemacht wurden, sind ein gutes Beispiel für die Gültigkeit der Theorie von Polanyi. Allerdings treten zwischen den nach dieser Theorie erhaltenen Werten und den Beobachtungen Verschiedenheiten auf, die systematisch sein können. Wenn die Versuche richtig sind, wäre die Theorie dahin zu erweitern, daß die bisher stets vernachlässigte Größe $\alpha \cdot \Omega$ (α = Oberflächenspannung des SO_2 , Ω = wahre Oberfläche des Adsorbens SiO_2) mit eingerechnet werden muß. Aus der Annahme des Adsorptionspotentials findet man $\Omega = 2,16^6 \text{ qcm}$; danach würde die maximale Adsorptionsschichtdicke $2,10^{-7} \text{ cm}$ betragen.

Andere Messungen von Berl und Andreß über die Adsorption von organischen Dämpfen an Kohle sind mangels vollständiger Zustandsdaten nicht vollständig auszuwerten; die Messungen der Adsorption von Aether erlauben allein eine theoretische Ausdeutung, aus der mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Schichtdicke von mehr als $2,10^{-7}$ cm errechnet werden kann.

H. von Euler-Stockholm: Ueber das Ionengleichgewicht an Metalloberflächen. Beim Eintragen von Silberpulver von einer mittleren Korngröße von 0,8 bis $0,6\ \mu$ in Silbernitratlösungen werden an das Metallpulver Silberionen abgegeben. Es wurden „Sorptionen“ von 7,5—15,6 Proz. der vorhandenen Ag⁺-Menge beobachtet. Um die Oxydation auszuschließen, wurden Systeme mit edlen Metallen untersucht. Es zeigte sich, daß auch an Goldpulver Silberionen abgegeben werden, wobei sich elektrisch dispergiertes Gold weniger eignete, als solches Pulver, das durch Reduktion hergestellt war. Um mit definierten Oberflächen arbeiten zu können, wurde auch Blattgold verwendet; an diesen Versuchen ließ sich die Konstanz des Verhältnisses der Oberfläche zur Menge des absorbierten Silbers beweisen, wobei allerdings noch das Volumen der Flüssigkeit zu berücksichtigen ist. Auch bei Quecksilber, bei dem der Effekt im Nernst'schen Institut bereits qualitativ nachgewiesen war, wurde er nunmehr unter Anwendung neuer Meßmethoden quantitativ untersucht und zeigte sich in guter Uebereinstimmung mit den an anderen Metallen gemessenen Werten. Die adsorbierte Salzmenge wird wohl zum Teil zur Bildung der Nernst'schen Doppelschicht verbraucht. Dabei ist anzunehmen, daß die Doppelschicht nicht nur aus zwei Atomschichten gebildet wird, sondern daß wenigstens der negative Teil aus mehreren Atomschichten besteht. Auch für die elektrokinetischen Erscheinungen, über die H. Freundlich referierte, dürfte der beobachtete Sorptionseffekt von Bedeutung sein. Die Messung der kleinsten Metallsalzkonzentrationen wurde „enzymatisch“ durchgeführt, indem die Einwirkung auf Bakterien beobachtet wurde.

F.-V. v. Hahn-Leipzig: Ueber kinetische und statische Koagulationsmessungen an Suspensoiden. Da der zeitliche Flockungsvorgang nach den bisherigen statischen Methoden natürlich nur unvollkommen zu messen war, sind verschiedene kinetische Flockungsmethoden aufgestellt worden, die jedoch, bis auf eine, aus anderen Gründen nicht

gut brauchbar, nur in Spezialfällen angewandt werden konnten. Die neu konstruierten Apparate, die bei jedem Sol in einfachster Weise in Anwendung gebracht werden können, beruhen auf der Messung der Auftriebsänderung der oberen Schichten eines flockenden Soles. Man kann diese entweder in einem U-Rohr messen, dessen einer Schenkel mit Wasser, der andere mit dem Sol gefüllt wird. Sedimentiert auch nur ein kleiner Teil der dispersen Phase in einen angeschmolzenen Fortsatz hinein, kann man eine Aenderung der Höhendifferenz beobachten (Zweischenkel-Flockungsmesser). Die Messungen lassen sich (bei gewissen Verfeinerungen der Apparate) z. B. bei fünfzigstel normalen Metallsulfidsolen auf ca. 1 Proz. genau ausführen. Ein anderer Apparat, der genauere Bestimmungen ermöglicht, beruht auf der Aenderung der Höhe einer ein Gasvolumen abschließenden Flüssigkeitssäule bei Aenderung ihres Auftriebes (Einschenkel-Flockungsmesser). Ueber die Apparate wird in der Kolloid-Zeitschrift demnächst berichtet werden.

F. Kerschbaum-Berlin: Ueber Phasentrennung durch elektrische Felder. Die physikalischen Vorgänge bei der Konvektion fester und flüssiger Partikel unter der Wirkung elektrischer Kräfte sind in gasförmigen und flüssigen Medien prinzipiell gleicher Art. Sie hängen in ihrer Quantität jedoch von der Leitfähigkeit bzw. Ionisation des Mediums ab. Während in flüssigen Medien diese Erscheinung als Kataphorese eine genaue Durchforschung und vielseitige praktische Anwendung gefunden hat, ist man über die physikalischen Grundlagen in gasförmigen Medien noch nicht genügend unterrichtet, obgleich, besonders in Amerika, von ihr zur Rückgewinnung von Staub und Flugasche in der metallurgischen Praxis ausgedehnter Gebrauch gemacht wird. Je nach den Stromverhältnissen hat man es mit verschiedenen Teilvorgängen zu tun, z. B. spielt die Spitzenwirkung bei hochgespannten Strömen, die im allgemeinen am rentabelsten sind, eine große Rolle. In der Technik hat sich die Anordnung der Anode als Draht, der zentriert in einer senkrechten Metallröhre, die die Kathode darstellt, aufgespannt ist, am besten bewährt. Wie der Vortragende an einem Modell bei Ammonchloridnebeln und aus Terpentinöl erhaltenem Ruß zeigte, der durch die Metallröhre zog, wird die disperse Phase vollständig niedergeschlagen, wobei sie nicht in der Hauptsache an den Elektroden anhaftete, sondern zu Boden sank. Nach seiner Anschauung beruht die Phasen-

trennung weniger auf einer Anziehung der dispersen Teilchen, als vielmehr auf einer Aenderung des Ladungssinnes der Teilchen. (Eine abweichende Theorie, auf die der Vortragende jedoch nicht einging, wurde vor kurzem von V. Kohlschütter-Bern, in der Zeitschr. f. Elektrochem. vertreten. D. Ref.)

A. Lottermoser-Dresden: Konstitution der Jodstärke. Zur Aufklärung der Konstitution der Jodstärke wurde ein neuer Weg eingeschlagen, da sowohl eine Untersuchung der Stärke, als auch eine Analyse der Dispersionsmittel nach der Reaktion daran scheiterte, daß die Jodstärke nicht quantitativ aus dem Dispersionsmittel zu entfernen war, ohne Veränderungen zu erleiden. Nach einigen Vorversuchen, die die Jodstärke bereits als Adsorptionsverbindung kennzeichneten, ergab die Ermittlung der Verteilung von Jod in Jodkaliumlösung zwischen löslicher Stärke, wässriger Lösung und Tetrachlorkohlenstoff in Verbindung mit einer Messung des Potentials Jod-Jodion in der wässrigen Lösung die Konzentration von freiem Jod, Trijodion und Jodion in der wässrigen Phase. Da die Gesamtkonzentration des vorhandenen Jods (als Jod und Jodkalium) bekannt war, konnten daraus die von der Stärke adsorbierten Mengen an Jod und Trijodion berechnet werden. Es ergab sich auf diesem Wege, daß die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung von Stärke mit hauptsächlich freiem Jod und sehr wenig Trijodion ist. In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse an Stärke vielleicht noch genauer zu erhalten wären, wenn man die chemische Beschaffenheit der Stärke, die in den einzelnen Fällen verwendet wird, berücksichtigt.

F. Paneth-Hamburg: Ueber eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. Es ist bereits oft, auch im Laufe der Tagung der Bunsengesellschaft, hervorgehoben worden, daß es für das theoretische Verständnis der Adsorptionserscheinungen wichtig wäre, die Stärke der Oberflächenbedeckung des Adsorbens zu kennen; es fehlte aber bisher an Methoden, die Größe der Oberfläche von Pulvern im absoluten Maße zu bestimmen. Ein Weg hierzu eröffnet sich nun im Falle vieler Salze durch Verwendung von „Radiumelementen als Indikatoren“. Schon früher ist darauf hingewiesen worden, daß als Folge des kinetischen Austausches der Moleküle an der Oberfläche von Salzen Anionen oder Kationen von ähnlicher Löslichkeit an der Oberfläche festgehalten, ad-

sorbiert werden müssen. Wenn man als Adsorptiv nicht nur ein ähnliches Element, sondern ein Isotop des betreffenden Adsorbens verwendet, wird der Vorgang theoretisch vollständig durchsichtig, und aus der Verteilung des Isotopes zwischen Lösung und Oberfläche läßt sich auf die Zahl der Atome, die die Oberfläche des Adsorbens bilden, schließen. Denn nach dem Isotopensatz gilt die Gleichung:

$$\frac{\text{Isotop (adsorb.)}}{\text{Isotop (Lösung)}} = \frac{\text{Element (Oberfl.)}}{\text{Element (Lösung)}}$$

Das Verteilungsverhältnis des Isotopes findet man durch radioaktive Messungen, die Zahl Atome des Elementes in der Lösung durch eine analytische Bestimmung, und kann dann die einzige Unbekannte, die Zahl der Atome des Elementes an der Oberfläche, daraus berechnen. Die gemeinsam mit Vorwerk ausgeführten Versuche zeigten, daß dieses Verfahren auch praktisch sehr gut durchführbar ist. Bei der Adsorption durch „kinetischen Austausch“ stellt sich rasch ein von beiden erreichbares Gleichgewicht ein, und auch bei starker Variation der angewandten Menge des Adsorbens und des Elementes in der Lösung ergibt sich immer dieselbe spezifische Oberfläche für ein und dasselbe Pulver. Die Kenntnis der Größe der spezifischen Oberfläche ermöglicht es nun, die Frage zu entscheiden, ob Farbstoffe, die nach Marc bis zur Sättigungsgrenze adsorbiert worden sind, in einfacher oder mehrfacher Schicht auf der Oberfläche gelagert sind.

Ponceaurot wurde bis zur Sättigung an Bleisulfat adsorbiert; das Verhältnis der adsorbierten Ponceaumoleküle zu den Bleisulfatmolekülen in der Oberfläche war dann nur 1:20. Es spricht demnach nichts für eine mehr als einfache Belegung der Oberfläche des Adsorbens, was mit Versuchen von Langmuir über die Adsorption von Gasen gut übereinstimmt.

In der Diskussion wurde auf die außerordentliche Bedeutung dieser Methode hingewiesen. Sie dürfte viel weiter anwendbar sein, als zuerst scheint.

P. Prausnitz-Jena: Ueber Elektroosmose. Die vielen unter diesem Namen zusammengefaßten Erscheinungen wurden erst durch die neueren Auffassungen auf kolloidchemischem Gebiet unter gemeinsamem Gesichtspunkt faßbar. Elektroosmose tritt dann ein, wenn die Kolloide im Potentialgefälle wandern; hält man dagegen die Kolloide durch ein Diaphragma fest, kann man das Hydrationswasser abpressen: die Flüssigkeitssäule steigt auf der Kathodenseite. Wegen der All-

gemeinheit der Erscheinung kann man wohl die Elektrosmose als die Elektrochemie der Kolloide bezeichnen. Man kann in diesem Zusammenhang die disperse Phase eines Hydrosoles als Adsorptionskomplexion auffassen, das mit seinen Komponenten im Gleichgewicht ist. Es wandert im Potentialgefälle in der Richtung, die durch die Ladung des adsorbierten Iones bestimmt ist. Auch für hydratisierte Teilchen kann man ähnliche Erwägungen anstellen. Während die Vorgänge an den Elektroden schon lange bekannt sind (Entladung, Abscheidung usw.), ist die Kenntnis der Vorgänge an der Membran nicht in gleicher Weise ausgedehnt. Das Volumen der durchgepreßten Menge ist direkt proportional der Stromstärke i , dem elektrokinetischen Potentialsprung ϵ , der Dielektrizitätskonstante D ; umgekehrt proportional der Leitfähigkeit λ , der Viskosität der Flüssigkeit η ; deshalb ändern Spuren von oberflächenaktiven Stoffen die Ausbeute wesentlich. Der Potentialsprung ϵ ist das Charakteristikum für die Wechselwirkung zwischen Membran und Flüssigkeit; Perrin und Graf Schwerin sprechen deshalb von einer „Ladung des Diaphragmas“. Die Messung dieser ist vielleicht durch Beobachtung der Antiosmose möglich: Man preßt unter bekanntem Druck Wasser durch die Membran und mißt nun an beiderseits eingehängten Elektroden den Potentialsprung. Komplikationen treten auf, wenn die Membran quellbar ist. — Die de Haën'schen Membranfilter leisten für Laboratoriumsversuche gute Dienste. Als ehemaliger Angestellter der „Elektrosmosegesellschaft Graf Schwerin“ weist der Vortragende auf eine Reihe technischer Anwendungen hin. In der Torfindustrie, ferner bei der Entwässerung von Kaolin und Ton leisten Filterpressen mit einer Kammerdicke von 3 cm, durch die ein starker Strom geschickt wird, gute Dienste; sie vermögen eine Entwässerung bis zu ca. 12 Proz. durchzuführen. Bei der Farbstoffentwässerung vermeidet man den störenden anodischen Sauerstoff durch Anwendung löslicher Zinkelektroden und erzielt auch da überraschend gute Ergebnisse. Ein Verfahren zur Gerbung des Leders im Stromgefälle, zur Beizenfärbung in der Textilindustrie, ferner zur Gewinnung von Zucker aus Melasse, zur Trennung unwirksamer Stoffe von den Sera, zur Grünfütterkonservierung, endlich zur Trocknung von Leim, verdienen besonders hervorgehoben zu werden. Besonders betont sei die Ausbaufähigkeit dieser Methoden. Nähere Ausführungen sollen demnächst in der Kolloid-Zeitschrift folgen.

F. Skaupy-Berlin: Ueber den gegenwärtigen Stand der Frage des Molekularzustandes in Quecksilber gelöster Metalle. Da die innere Reibung des Quecksilbers durch darin aufgelöste Metalle bedeutend erhöht wird, liegen diese wahrscheinlich in kolloider Zerteilung vor. Eine nähere Begründung dieser wichtigen Tatsache kann indessen noch nicht gegeben werden, da die Viskositätsmessung zur Erforschung des Dispersitätszustandes der gelösten Metalle infolge der Eigenarten des Dispersionsmittels (Quecksilber!) nur mit Vorbehalt benutzt werden kann.

J. Traube-Charlottenburg: Sichtbarmachung einzelner Submikronen im Tyndallkegel mit bloßem Auge. Während bekanntlich der Tyndallkegel ein durchaus homogenes Aussehen hat und nur unter günstigsten Bedingungen im Ultramikroskop aufgelöst werden kann, kann man an einem bestimmten System das Szindillieren von einer Unzahl kleinster leuchtender Steinchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung mit bloßem Auge erkennen. Es handelt sich um die Sole von Bleisulfat und Bleikarbonat. Diese Sole, die in gewissen optimalen Konzentrationen hergestellt werden müssen, wobei sich das P. P. v. Weimarn'sche Gesetz bewährt, daß sowohl größere als kleinere Konzentrationen als ein Teil PbSO_4 auf 60 000 Teile Lösung grobe Suspensionen ergeben, enthalten als kleinste Teile sicher Kristalle (was P. P. v. Weimarn für alle Ultramikronen annimmt! D. Ref.) Mittelst des gewöhnlichen Mikroskopes sind keine Teilchen zu sehen, während bei der Dunkelfeldbeleuchtung das beschriebene Phänomen ohne optische Hilfsmittel sichtbar wird. Vielleicht handelt es sich um ein Spiegeln an den besonders gut ausgebildeten Kristallflächen.

J. Traube-Charlottenburg: Experimentelle Bestätigung von Gibbs' Prinzip und andere damit zusammenhängende ultramikroskopische Beobachtungen. Es wurde mit Hilfe des Tyndallkegels und Ultramikroskops sowie Ausführung kataphoretischer und stalagmometrischer Messung festgestellt, daß Stoffe wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw. in Wasser nicht molekular, sondern ausschließlich kolloid gelöst sind. Auch für anorganische, schwerlösliche Stoffe, wie Silberbichromat, Kalziumphosphat usw. sowie beschränkt lösliche Stoffe, wie Isoamylalkohol, Anilin, Phenol usw. konnte festgestellt werden, daß sie mindestens zum

Teil kolloid gelöst sind. Mit Hilfe des Ultramikroskopes konnte experimentell gezeigt werden, daß sich das Gibbs'sche Prinzip auch an diesen Lösungen bestätigen läßt: In den wässrigen Lösungen stark oberflächenaktiver Stoffe findet eine Anhäufung der lebhaft bewegten Submikronen an den Grenzflächen statt. Der Theorie entsprechend nimmt die Anhäufung mit der Größe der Oberflächenaktivität zu. Auch die Veränderung verschiedener Zellarten, wie Bakterien, roter Blutkörperchen, Hefe usw. konnte durch die ultramikroskopische Beobachtung der Adsorption von Submikronen festgestellt werden. Ausführlichere Mitteilungen

über diese Beobachtungen werden demnächst in der Kolloid-Zeitschrift erscheinen.

In den Diskussionen zu anderen Vorträgen ist nur einmal ein kolloidchemisch interessanter Gesichtspunkt gestreift worden. Im Anschluß an einen Vortrag von W. Roth-Braunschweig, „Zur Thermochemie des Kohlenstoffs und einfacher Kohlenstoffverbindungen“ erwähnte A. v. Antropoff-Karlsruhe die Möglichkeit, die verschiedenen Verbrennungswerte chemisch nicht nachweisbar verschiedener Graphite auf Unterschiede im Dispersitätsgrad zurückzuführen, so daß sich dabei vielleicht die verschiedene Oberflächenenergie geltend macht.

Ueber quantitative Koagulationsmethoden bei Suspensoiden.

Von Friedrich-Vinzenz v. Hahn (Leipzig).

(Eingegangen am 1. August 1921.)

1. Einleitung.

Zwischen den vielfältigen und oft entgegengesetzten Theorien der Koagulation scheint nur auf dem auch anderwärts bewährten Wege eine Einigung erzielt werden zu können, daß man nicht einen bestimmten Faktor annimmt, der alle experimentellen Funde deuten soll, sondern mehrere, die sich ergänzen werden. Einzelne werden in bestimmten Fällen genügen; in anderen Fällen muß man aber mehr die anderen Faktoren berücksichtigen. Unter den vielen Theorien, die für die Stabilität — denn diese steht ja mit der Koagulation im engsten Zusammenhang — maßgebend sein werden, ist die elektrische Ladung der Teilchen am meisten anerkannt. Indem sich diese gegen das Dispersionsmittel entgegengesetzt laden, erreichen alle den gleichen Ladungssinn, wodurch Abstoßung und somit Stabilisierung erfolgt [Billitzer]¹⁾.

Nach diesen elektrischen Theorien erscheint als Grundbedingung für die Koagulation, daß die Ladung verringert wird. In erster Linie ist das stets durch Zusatz von Elektrolyten zu den Solen versucht worden. Die Methoden der Elektrolytkoagulation sind aber viel älter als die Anschauungen des elektrischen Ladungssinnes als stabilisierende Kraft. Besonders an Sulfidsolen, die zwar nicht ein besonders geeignetes Material zur Beobachtung und Erforschung der Flockungsvorgänge darstellen, weil die chemische Natur ihrer dispersen Phase durchaus noch nicht genau bekannt ist, ferner der stets vorhandene Schwefelwasserstoffüberschuß stabilisierende Ein-

flüsse haben kann²⁾, wurde von Berzelius erkannt, wie man die Solbildung verhindern, sich also bildende Kolloide flocken kann. In der dritten Auflage seines Lehrbuchs (1834) bespricht er bei der Zersetzung von Sulfo-wolframat durch Säure die Möglichkeit, daß das gebildete Sulfid durch das Filter geht. „Jedoch kann der gelöste Teil des Sulfides durch Zusatz von Salmiak oder Säure wieder niederschlagen werden.“ Bei Schwefeliridium und Schwefeleisen finden sich analoge Bemerkungen. Auch späterhin sind die Koagulationserscheinungen an Sulfidsolen weiter untersucht worden. So ist hauptsächlich H. Schulze³⁾, H. Prost⁴⁾, E. Linder und H. Picton⁵⁾, V. B. Hardy⁶⁾ von den früheren Bearbeitern, H. Freundlich⁷⁾, Freundlich und Schucht⁸⁾, R. Kruyt⁹⁾ und Wo. Ostwald¹⁰⁾ von den

²⁾ Neuere Arbeiten von I. N. Mukherjee und N. Senn, Journ. Chem. Soc. 115 (1919), scheinen diesen Einfluß des gelösten Schwefelwasserstoffgases, der schon Spring, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 48, 165 (1887) bekannt war, zu bestätigen.

³⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882).

⁴⁾ H. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 14, 312 (1887).

⁵⁾ E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

⁶⁾ V. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London 66, 110 (1899).

⁷⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 143 (1908).

⁸⁾ H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 564 (1912).

⁹⁾ R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918); 25, 1 (1919).

¹⁰⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 23 28 (1920).

¹⁾ J. Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903); 51 (1905); Koll.-Zeitschr. 1, 225 (1907).

neueren Forschern zu nennen. Da fast alle Bearbeiter verschiedene Methoden zur Herbeiführung der Elektrolytkoagulation verwendet haben, ist es von großer Wichtigkeit, die einzelnen Arten einer kritischen Vergleichung zu unterziehen und die Vorteile, die in mancher Hinsicht jede Methode vor der anderen hat, gegen die Nachteile abzuwägen.

Auf eine weitere Art der Koagulation wiesen verschiedene Kolloidchemiker hin, nämlich die Flockungen von Solen durch Stoffe, die an sich Nichtelektrolyte sind. Schulze¹¹⁾ gibt sogar an, daß Arsentrisulfidol durch Harnstoff und Zucker geflockt werden kann; Spiro¹²⁾ zeigte, daß auch Alkohol auf Eisenhydroxydsole flockend wirken kann usw. Andererseits zeigte es sich oft, daß auch nichtgelöste Substanzen koagulierend wirken können. Eingetauchte Metallplatten [Philippson]¹³⁾, Filtrierpapier, Glaswolle, entfettete Baumwolle [Malarski]¹⁴⁾, Kollodium und andere Membransubstanzen [Sahlbom und Fichter]¹⁵⁾ usw. Von einer Verwendung eingetauchter Metallplatten zur Messung der Koagulation im Sinne einer Stabilitätsbestimmung muß man aus dem gleichen Grunde absehen, wie von der Stabilitätsbestimmung mittelst Dissolutionsmessung. Der rein chemische Charakter der dispersen Phase fällt zu stark ins Gewicht, so daß Vergleiche zwischen verschiedenen Solen nur bei gleicher disperser Phase möglich wäre. Dagegen konnte ich hier auf Grund der Sahlbom'schen Filtrationsbeobachtungen ein neues Verfahren entwickeln, das in „Filtrationswerten“ die Stabilität anzugeben gestattet.

Zu der großen Gruppe der Koagulationserscheinungen, die sich unter dem Namen „Flockung durch Zusätze“ zusammenfassen lassen, gehört noch die gegenseitige Flockung zweier entgegengesetzt geladener Sole. Zu quantitativen Messungen läßt sich diese Flockungsart bei den meisten Suspensoiden nur schwierig anwenden, weil man nur schwer eine „Normallösung“ des einen Soles herstellen kann, auf die als unveränderliche Einheit man die Flockung beziehen könnte. An späterer Stelle sollen trotz dieser Schwierigkeiten einzelne Er-

gebnisse gegenseitiger Kolloidflockung mitgeteilt werden.

Weitere Methoden, die Koagulation herbeizuführen, beziehen sich auf den Einfluß, den eine physikalische Veränderung des Dispersionsmittels haben kann. So ist die Temperaturänderung zu nennen, die sowohl bei Erhöhung als auch bei Erniedrigung koagulierend wirken kann. Die Beobachtung der Flockung bei dem Kochen der Sole bestätigte die Vermutung, daß die „Kochzeit“, d. h. die Zeit des Kochens, die notwendig ist, um das gesamte Sol grobdispers werden zu lassen, ein Maß für die Stabilität sein kann. Die Symbasie der Kochkurven mit den Kurven anderer Koagulationsmethoden bestätigte diese Ansicht vollständig. Die Flockung durch Ausfrieren der Sole ergab zwar konstante Werte, doch konnte aus dem vorliegenden Material noch kein direkter Zusammenhang mit den sonstigen Stabilitätswerten erkannt werden. Andere Beeinflussungen, wie die durch Konzentrationserhöhung, ferner durch Röntgen-, Radium- und ultraviolette Strahlen, endlich die Adsorption ließen sich bisher noch nicht zu quantitativen Methoden ausbauen. Nur die Flockung durch den elektrischen Strom ergab eine Methode, der jedoch verschiedene, ihre Anwendbarkeit stark beeinträchtigende Nachteile theoretischer und praktischer Art anhaften.

2. Die Elektrolytkoagulation.

Die älteste Kolloidstabilität bezieht sich auf das Verhalten beim Kochen [Berzelius]¹⁶⁾, wichtiger als dieses hat sich in der Folge das Verhalten gegenüber Elektrolyten erwiesen. Wie schon der Name sagt, kann man bei dieser Art der Flockung ganz allgemein jeden Elektrolyten verwenden. Es ist das große Verdienst Schulze's, in seiner klassischen Arbeit über das „Schwefelarsen in wässriger Lösung“ die Wirkung der einzelnen Koagulatoren zuerst systematisch studiert zu haben. Man kann einstweilen noch nicht von einem Elektrolyten als „Normalkoagulator“ reden; besonders häufig ist Kaliumchlorid angewendet worden. Dasselbe Salz ist auch in den folgenden Untersuchungen verwandt worden. Es wurde in der bekannten Weise durch Umkristallisieren aus einem Alkoholwassergemisch gereinigt und in doppelt normale Lösung gebracht (14,912 prozentig). Zu allen Verdünnungen und Lösungen wurde einfach destilliertes, ausgekochtes Wasser verwen-

¹¹⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882).

¹²⁾ K. Spiro, zit. n. Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchem., 1. Aufl.

¹³⁾ M. Philippson, Koll.-Zeitschr. 11, 49 (1922).

¹⁴⁾ T. Malarski, Koll.-Zeitschr. 23, 113 (1918).

¹⁵⁾ N. Sahlbom u. Fichter, Kolloidchem. Beih. 2, 79 (1908).

¹⁶⁾ Berzelius, Lehrb. d. Chem., 3. Aufl. (1834).

det, was sich dann als ausreichend rein erwies, wenn eine Probe davon, mit Silbernitrat versetzt, innerhalb zwölf Stunden keine Trübung ergab.

Zur Ausführung der Koagulationsbestimmung kann man nun ganz verschiedene Arbeitsweisen einschlagen. Neben einer Anzahl weniger wichtiger findet man hauptsächlich drei Arten der Bestimmung in der Literatur. 1. Die Methode Schulze's, 2. die Titrationsmethode, 3. die Methode der Mischungsreihen.

3. Die Koagulationsmethode nach

H. Schulze.

H. Schulze ermittelte in seiner Arbeit von 1882 die Flockungsintensitäten der einzelnen Sole so, daß er die Verdünnungen aufsucht, bei denen eine Flockungswirkung eben noch eintritt. Im einzelnen verfährt er folgendermaßen.

Er fügt zu 10 ccm der betreffenden Elektrolytlösung zwei bis drei Tropfen Schwefelarsensol hinzu, mischt durch Umkehren des Reagenzglases einmal durch und bestimmt, welche Mischung nach fünf Sekunden trüb geworden ist. Wie bei allen statischen Beobachtungen, muß man auch hier die Zeit festsetzen und konstant halten, wenn man die Koagulatorkonzentration variieren will. Bei dieser Art kann man nur die direkte Beobachtung zur Erkennung der eintretenden Koagulation benutzen.

Der hauptsächlichliche Vorteil der Methode ist, daß man mit einer sehr geringen Solmenge auskommt. Nach einiger Uebung erreicht man bei der achten bis zehnten Probe die richtige Konzentration, dazu sind aber höchstens 4 ccm Sol erforderlich. Aus diesem Grunde wendet man die Schulze'sche Flockungsmethode mit Vorteil dann an, wenn man neben anderen Bestimmungen noch eine Kontrolle der Ergebnisse mit dem verbleibenden Rest des Soles anstellen will. Neben dem so oft geäußerten Bedenken gegen die Anwendung statischer Methoden der Koagulationsbestimmung ist noch ein anderer Nachteil erwähnenswert; hat man den Vergleich eines Systemes, dessen disperse Phase farblos ist, mit einem System mit gefärbter disperser Phase anzustellen, so kann man oft Täuschungen unterliegen. Eine schwarze Trübung ist oft ohne optische Hilfsmittel viel eher und genauer zu erkennen, als eine farblose. Der Vergleich eines Quecksilbersulfidsoles mit einem Zinksulfidsol würde also selten genau anzustellen sein.

4. Das Titrationsverfahren.

Linder und Picton, die ebenfalls die Flockung an Arsentrisulfid untersuchten, benutzten ein Verfahren, das auf einem „Titrieren“ der Sole mit dem Elektrolyten beruht. Zu diesem Zwecke füllten sie den betreffenden Koagulator in mittlerer Konzentration in eine Bürette und ließen ihn tropfenweise in das Sol fließen, bis eine Trübung eintrat. Ihre Fällungswerte geben an, wieviel Moleküle der einzelnen Salze nötig sind, um denselben Effekt hervorzurufen, den ein Molekül Aluminiumchlorid als Einheit hat.

Diese Methodik scheint sehr einfach zu sein. Leider sind die Werte bei genauestem Arbeiten meist nicht schärfer als mit einem möglichen Fehler von ± 10 Proz. anzugeben. Zwei Nachteile hat diese Methode besonders, einerseits kann man den Endpunkt der Titration nicht scharf erkennen, andererseits erhält man eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Geschwindigkeit des Elektrolytzusatzes.

Die Erkennung des Endpunktes läßt sich durch ein Tüpfelverfahren genauer gestalten. Man gibt nämlich nach Zusatz einiger Tropfen des Elektrolyten einen Tropfen des Soles auf einen Filtrierpapierstreifen. Ist das Sol noch nicht geflockt, verteilt es sich gleichmäßig über das Papier, so daß nur in einer schmalen Randzone Zersetzung eintritt. Enthält dagegen der Tropfen neben kolloiden Teilchen auch noch grobdisperse, so entsteht ein farbiger Spiegel von der Größe des einfallenden Tropfens, nach allen Seiten desselben kapillarisiert aber das Dispersionsmittel klar in dem Papier. Man nimmt also als Endpunkt der Titration den Punkt an, wo die Trennung des Systemes bei der Berührung mit dem Filtrierpapier erfolgt¹⁷⁾.

Der andere Nachteil des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit auf die Flockungswerte läßt sich aber nicht so ohne weiteres beheben. Man findet nämlich die bemerkenswerte Tatsache, daß bei langsamer Zugabe des Koagulators mehr Elektrolyt verbraucht wird als bei schneller [W. Spring¹⁸⁾, H. Freundlich¹⁹⁾]. Außerdem sind die hohen Fällungswerte, die mit dieser Methode gefunden werden, zu hoch im Verhältnis zu den niedrigeren, infolge der

¹⁷⁾ Diese Methode ist zuerst in brauchbarer Form in Wo. Ostwald's kleinem Praktikum d. Kolloidchem., S. 138, entwickelt worden.

¹⁸⁾ W. Spring, nach Wo. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

¹⁹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 143 (1908).

ganz variablen Volumenvermehrung, die durch den Zusatz der Elektrolytlösung eintritt. Je nach der Verdünnung des Soles ist aber auch sein Flockungswert verschieden.

Zur Erprobung dieser Methode wurden Quecksilbersulfidsole, die aus einer 0,1 molaren Lösung von Quecksilberzyan in Wasser durch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff erhalten waren, nach dem Titrationsverfahren untersucht. Die Titrierlösung war $n/10\text{KCl}$. Die Tropfenzahl betrug im Falle A 2 gtt/Min., im Falle B 10 gtt/Min., im Falle C 30 gtt/Min. und im Falle D 60 gtt/Min. Angewendet wurden je 50 ccm des gleichen Soles. Die Ergebnisse sind in der Tab. I und Fig. 1 zusammengestellt. Kurve I bezieht sich auf die Anzahl Millimole KCl pro Liter des Soles, die Kurve II pro Liter des Endgemisches.

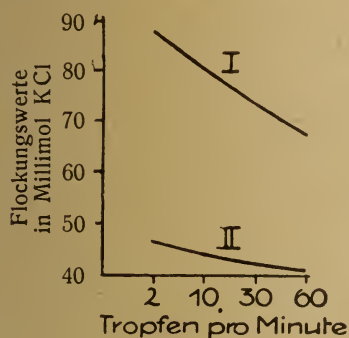


Fig. 1

Titrationsgeschwindigkeit und Elektrolytverbrauch

Tabelle I.
Titrationsgeschwindigkeit
und Elektrolytverbrauch.

| Reihe | gtt pro Minute | Titriert ccm | Millimol pro Liter des Soles | Endvolumen ccm | Millimol pro Liter des Endgemisches |
|-------|----------------|--------------|------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| A | 2 | 44,0 | 88 | 94,0 | 46,6 |
| B | 10 | 40,5 | 81 | 90,5 | 44,8 |
| C | 30 | 36,5 | 73 | 86,5 | 42,3 |
| D | 60 | 34,0 | 68 | 84,0 | 40,5 |

5. Mischungsreihen.

Sowohl der Nachteil der starken Verdünnung des Soles, der der Schulze'schen Methode anhaftet, als auch der des ungleichen Volumens, und des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit wird durch eine andere Art der Koagulationsbestimmung vermieden, die von den Eiweißchemikern schon seit langem verwendet wird.

Diese Methode beruht darauf, daß man zu der gleichen Menge des Soles — etwa je 5 ccm —

die gleiche Wassermenge — wieder je 5 ccm — zusetzt und nur den Elektrolytgehalt dieses „Zusatzes“ variiert. Dadurch erhält man stets 10 ccm als Endvolumen. Die Erkennung der so hervorgerufenen Koagulation kann nun mit allen Meßmethoden erfolgen, über die in nächster Zeit berichtet werden soll.

6. Flockungswerte und Vorperiode.

Als Flockungswert wird die Konzentration KCl, angegeben in Millimol pro Liter des Gemisches aus einem Teile Sol und einem Teil Elektrolytlösung, angesehen, die nach Ablauf von fünf Minuten nach Zusatz des Elektrolyten und einmaligem Mischen durch Umkehren des Reagenzglases eine merkliche Aenderung des makroskopischen Bildes des Soles eben hervorruft.

Als „Schulze'scher Flockungswert“ gilt das Verhältnis des KCl zu Wasser, das eben noch in einem Volumen von 10 ccm fünf einfallende Tropfen des Soles nach fünf Sekunden zu trüben im Stande ist.

Zur Unterscheidung von diesen — statisch — gemessenen Flockungswerten wird die kinetisch bestimmte „Vorperiode“ definiert als die Zeit in Minuten, die nach Zusatz einer Elektrolytmenge von 25 Millimol KCl pro Liter des Gemisches aus gleichen Teilen des Soles und Wassers verstreichen muß, bis die Sedimentation einsetzt.

7. Die Flockung durch Filtrierpapier.

Die schon erwähnten Arbeiten Sahlbom's und Fichter's wiesen auf den Einfluß des Filtrierpapiers auf die Stabilität der Sole hin. Taucht man einen Streifen Filtrierpapier in Wasser ein, so läßt sich das Papier — genau so wie Glaswolle, Baumwolle usw. — negativ gegen die Flüssigkeit. Ihr bekannter Kapillarisversuch besteht darin, daß man in Filtrierpapierstreifen zwei Sole, ein positives und ein negatives, aufsteigen läßt. Es zeigt sich, daß die Teilchen des positiv geladenen Soles durch das Papier angezogen werden, also eine Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel eintritt, während das negative Sol infolge Abstoßung der dispersen Teilchen durch das Papier unzersetzt hochsteigt. Es kann infolge der elektrostatischen Wirkung des Papiers allerdings zu Umladungen der Sole kommen, so daß diese Methode die Ladung eines Soles zu bestimmen, nur mit Vorsicht anzuwenden ist.

8. Filtrationskurven.

Auf die eben erwähnte Erscheinung ließ sich eine neue Methode zur Stabilitätsmessung gründen, die vor der Bestimmung des Flockungswertes usw. das voraus hat, daß sie sich auf verdünnte Sole anwenden läßt, bei denen andere Bestimmungsarten versagen. Es wurde das betreffende Sol hintereinander durch acht gewogene Filter filtriert, die so übereinander angeordnet waren, daß das Filtrat des einen Filters sofort in das nächste lief. Als Filter wurde das Papier 602 e. h. von Schleicher & Schüll, Düren, mit einem Durchmesser von 9 cm verwendet. Die Filter wurden vorher gründlich mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° bis zur Konstanz getrocknet. Nach dem Durchpassieren wurde das letzte Filtrat mittelst einer beliebigen größeren Elektrolytmenge geflockt und nun ebenfalls durch ein gewogenes Filter filtriert. Aus den erhaltenen Filtrationskurven kann man nun sehr gut einen Schluß auf die Stabilität des betreffenden Soles ziehen. Allerdings treten bei mittlerer Stabilität des Soles manchmal auch Kurven mit einem Maximum auf, so daß die Möglichkeit der Umladung auch hier nicht ausgeschlossen ist. Die Kurven eines stabilen Soles haben dagegen fast immer eine annähernd gerade sanft ansteigende Linie als Filtrationskurve, wenn man die Ordnungszahl der Filter als Abszisse, die von jedem Filter zurückgehaltene Gewichtsmenge (in Prozenten des Gesamtgewichtes) als Ordinate abträgt. Die Methode hat besonders den Vorteil, daß man große Volumina der Sole anwenden kann, und so bei sehr verdünnten Solen immer noch brauchbare Werte erhält. Wenn man 100 ccm anwendet, so hat bei einem 0,001 molaren Thalliumsulfidsol 1 Proz. des Sedimentes das Gewicht von 0,4 mg; auf 3 Proz. genau läßt sich der Wert also bei diesem verdünnten Sol noch leicht feststellen.

Als Beispiel für diese Bestimmungsart der Stabilität sollen hier einige Kurven folgen, die in der beschriebenen Weise erhalten worden sind. Durch eine geeignete Wahl des anzuwendenden Solvolumens kann man die Empfindlichkeit der Methode variieren, denn es ist einleuchtend, daß die Niederschlagsmengen, die zur Wägung kommen, um so größer sind, je mehr Sol man filtriert. Bei relativ stabilen Solen, wie Ag_2S -Sol und HgS -Sol ist eine Solmenge von 200 ccm ausreichend. Die Fig. 2 zeigt eine Konzentrationsreihe für das Sol des Silbersulfides. Die Sole werden durch fünf Minuten langes schnelles Einleiten von Schwefelwasserstoff (300 ccm/min) in die Lösung von

Silbernitrat in der betreffenden Konzentration hergestellt und eine Stunde nach der Herstellung filtriert. Bei dem Sol von der Konzentration $n/10$ werden 91 Proz. vom ersten Filter, 9 Proz. vom zweiten Filter zurückgehalten; es steht also einer groben Suspension sehr nahe. Bei einer 0,05 n hält das erste Filter 55 Proz., das zweite Filter 10 Proz. zurück; soviel scheint also ziemlich grobdispers zu sein; die übrigen 35 Proz. passieren die weiteren Filter unzerlegt; diese beiden Kurven sind also noch kein Beispiel für die Flockung durch Filtrierpapier. Bei den verdünnteren Solen von der Konzen-

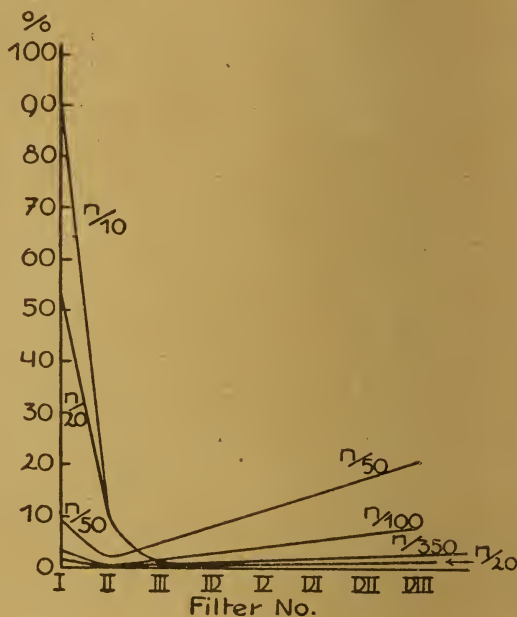


Fig. 2

Filtrationskurven für HgS -Sole (Konzentrationsreihe)

tration $n/50$, $n/100$, $n/250$ und $n/350$ sieht man dagegen einen deutlichen Anstieg der Kurven infolge des Einflusses der wiederholten Filtration. Bei Quecksilbersulfidsolen liegen die Verhältnisse ähnlich; die Konzentrationen können hier nur infolge der größeren Stabilität des aus Quecksilbercyanid hergestellten Soles höher gewählt werden. Die erste Kurve, die einen ansteigenden Charakter hat, etwa entsprechend dem Silbersulfidsol von der Konzentration $n/100$, gehört hier zu einer Konzentration $n/20$. Diese Sole ließen sich bisher auch mit anderen Methoden untersuchen. Anders verhält es sich mit den Solen von Bleisulfid und Thalliumsulfid. Wegen der geringen Stabilität kann man durch Einleiten in die Azetatlösungen der Metalle nur bei sehr kleinen Konzentrationen Sole erhalten;

diese sind aber fast farblos und deshalb für Trübungsbeobachtungen unzugänglich. Nach der Filtrationsmethode lassen sich bei Anwendung von 500 ccm Sol die Kurven erhalten, die in Fig. 3 dargestellt sind. Aus ihnen kann man

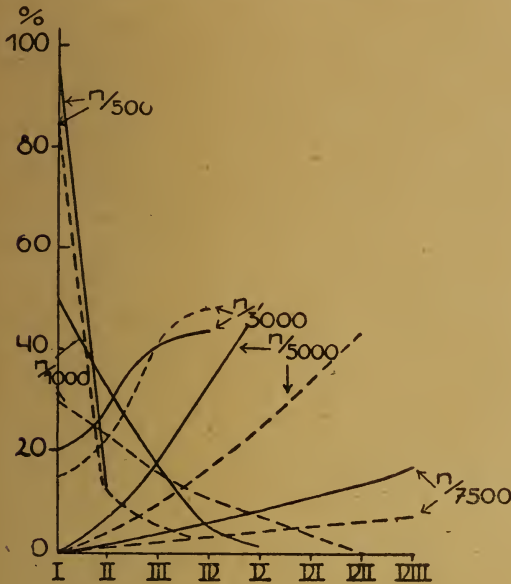


Fig. 3

Filtrationskurven für PbS-Sole (—) und Tl₂S-Sole (---) (Konzentrationsreihe)

erstens deutlich ersehen, daß die Sole erst von einer Konzentration $n/5000$ an stabil sind; zweitens, daß Thalliumsulfid, das in punktierter Linie gezeichnet ist, etwas stabiler ist als Bleisulfid; drittens, daß erst Sole, die verdünnter als $n/7500$ sind, gegen den Einfluß von Filtrierpapier relativ unempfindlich sind. Bei den zuletzt genannten Solen konnten diese Beobachtungen aber mit keiner anderen Methode bisher angestellt werden.

9. Kapillarisierungszahlen.

Die Beobachtungen der Sahlbom'schen Filtrierversuche lassen sich auch in einer anderen Weise anstellen, die zu einer neuen, einfachen Bestimmungsart führte, die eine sehr bequeme Uebersicht über die Natur des Soles im Sinne einer vorläufigen Orientierung gestattet. Gibt man nämlich — ähnlich wie bei dem Tüpfeln beim Titrationsverfahren — diesmal einen Tropfen des Soles ohne Zusätze auf ein Stück Filtrierpapier, so wird man ein gleichmäßiges Ausbreiten des Tropfens wahrnehmen. Je stabiler das Sol ist, desto weiter wird es sich unzersetzt ausbreiten, desto schmaler wird der Ring farblosen Dispersionsmittels sein, der immer

etwas weiter als das unzeretzte Sol kapillarisiert. Bestimmt man nun den Radius des „Spiegels“, d. h. der Fläche, wo das Sol unzeretzt kapillarisiert, so kann man diese Erscheinung zahlenmäßig ausdrücken. Es hat sich als praktisch erwiesen, das Verhältnis als Quotient auszudrücken; man dividiert, deshalb den Radius des Spiegels durch den des äußersten benetzten Kreises. Um die Dezimalstellen zu vermeiden, multipliziert man dann mit 10; so erhält man dann die Kapillarisierungszahl, die bei stabilen Solen nahe an 10 liegt, bei instabilen nahe an 0. Wegen der Einfachheit ihrer Bestimmung eignet sich die Zahl ausgezeichnet zu halbquantitativen Charakterisierungen von Solen, z. B. gleich nach der Herstellung. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß man versuchen, die Tropfen möglichst gleichgroß in gleicher Weise auf das Papier fallen zu lassen.

Als Beispiele seien folgende Zahlen erwähnt: Die Konzentrationsreihe eines aus Nitrat hergestellten Silbersulfidsoles liefert folgende Kapillarisierungszahlen sofort nach der Herstellung; $n/10$ 2,75; $n/20$ 3,2; $n/50$ 4,9; $n/100$ 5,2; $n/350$ 6,0 und $n/500$ 6,1. Ein besonders beständiges Goldsol [durch Reduktion mit Alkohol hergestellt]²⁰⁾ ergab 9,2; nach dem Umschlag nach blau 7,0; zehn Minuten später 5,2 und nach drei Stunden 3,95.

10. Kochzeit und Kochwert.

Die ältesten Forscher legen besonderen Wert auf die Feststellung, ob eine „Pseudolösung“ kochbeständig ist oder nicht. In neuester Zeit gab Paal²¹⁾ bei der Publikation seiner mit den Eiweißspaltprodukten hergestellten Sole auch wieder neben der Stabilität gegen Elektrolyte diejenige gegen Erhitzen und Kochen an. Auch Winssinger²²⁾, der hauptsächlich über die Sulfidsole gearbeitet hat, berichtet vom Einflusse des „ébrouillement“. Bekanntlich hat R. Zsigmondi 1900²³⁾ die Kochbeständigkeit seiner Goldsole als einen ganz wesentlichen Unterschied hervorgehoben gegenüber dem früheren, z. B. von Jeremias Benjamin Richter²⁴⁾ und H. Freundlich²⁵⁾ hergestellten Gold-

²⁰⁾ Nach W. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

²¹⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. [2] **35**, 2195 (1902).

²²⁾ C. Winssinger, Bull. Acad. Roy. Belg. 1888, 390.

²³⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 160 (1900).

²⁴⁾ J. B. Richter (Breslau 1802).

²⁵⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903).

„suspensionen“ von keiner oder nur geringer Kochbeständigkeit.

Für medizinische und physiologische Zwecke spielt die Kochbeständigkeit der offiziellen Sole wegen der Möglichkeit der Sterilisation eine große Rolle. Trotzdem liegen genauere Untersuchungen, wie sich die verschiedenen Sole beim Kochen verhalten, noch nicht vor. Man kennt nur die allgemeine Tatsache, daß eine Teilchenvergrößerung stattfindet, die im extremen Fall zur vollständigen Flockung bei geringerer Einwirkung oder größerer Stabilität zu teilweiser Ausflockung oder mindestens zu erhöhter Empfindlichkeit gegen nachfolgende Elektrolytflockung führen kann.

Eine Stabilitätsbestimmung läßt sich nun so ausführen, daß man die Zeit des Kochens bestimmt, die nötig ist, damit das Sol vollständig flockt. Selbstverständlich kommt es während des Kochens infolge der Dampfentwicklung meist zu keinem Absetzen; man muß deshalb den Endpunkt so feststellen, daß man in bestimmten Zeitabständen eine Probe herausnimmt und durch Filtrieren oder Tüpfeln auf Filtrierpapier wie bei dem Titrationsverfahren auf ihre Beschaffenheit prüft. Ein Nachteil an dieser Versuchsanordnung ist der, daß man das Volumen, zumal durch das Filtrieren der Proben, ständig verringert.

Deshalb wurde später ein anderer Weg eingeschlagen; das Sol wurde eine bestimmte Zeit gekocht — meist eine Stunde — und dann sofort filtriert und nun bestimmt, wieviel Prozent grobdispers geworden waren. Ähnlich wie bei der Koagulation mittelst strahlender Energie [Kohlschütter]²⁶⁾ schreitet auch nach dem Unterbrechen des Kochens die begonnene Koagulation fort, so daß man die Filtration sofort nach Beendigung der Kochzeit vornehmen muß.

Die Anwendung solcher Zahlen erwies sich als sehr vorteilhaft in solchen Fällen, bei denen der „Normalkoagulator“ deutlich chemische Reaktion mit dem Sol einging. Solche Fälle liegen z. B. vor, wenn man die Flockung an den Sulfidsolen der Metalle der ersten analytischen Gruppe untersucht, die mit weniger als der äquivalenten Menge an Schwefelwasserstoff usw. hergestellt waren. In diesen Fällen reagiert das Chlorion des Koagulators mit dem Kation des betreffenden Metallsalzes. Die Untersuchung solcher Fälle hat sich aber als besonders interessant für die Stabilitätsverhältnisse

erwiesen. Hier sind die Stabilitätsbestimmungen mittelst Siedekoagulation besonders wertvoll.

Außerdem sei definiert: 1. Die Kochzeit als die Zeit, die ein Sol sieden muß, bis es vollständig geworden ist; 2. der Kochwert als der Gewichtsanteil in Prozenten der dispersen Phase, der nach einstündigem Kochen grobdispers geworden ist.

Zur experimentellen Seite der Bestimmung sei noch hervorgehoben, daß es nach den bisherigen Anschauungen darauf ankommt, daß die verschiedenen Sole möglichst gleichschnell in das Kochen kommen. Man erreicht dies durch folgende Methodik: Die Sole werden immer im gleichen Gefäß in ein Bad, dessen Siedepunkt bei 108,5° lag, eingetaucht. Bei einer Verdampfung des Bades, wodurch der Siedepunkt allmählich steigen würde, wurde aus einer Mariotte'schen Flasche das abgetriebene Wasser ersetzt. In den Hals des Kochkolbens von 150 ccm Inhalt, in dem die Sole kochten, wurde lose als Kapillarverschluß ein Reagenzrohr gesteckt, das gleichzeitig als Kühler gebraucht werden konnte.

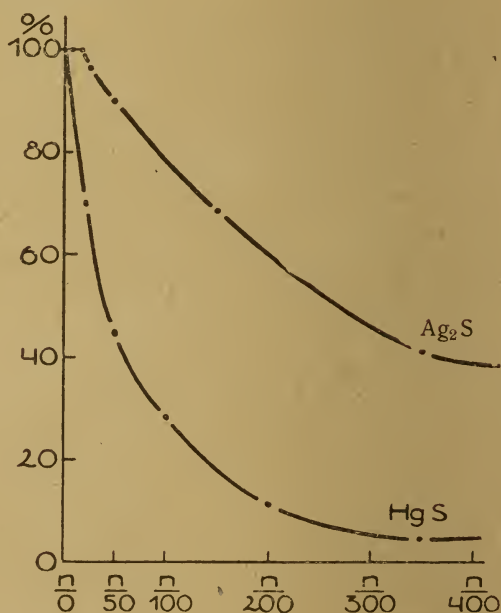


Fig. 4

Kochwerte für Ag₂S-Sole und HgS-Sole
(Konzentrationsreihe)

Als Beispiele für diese Bestimmungsart der Stabilität seien folgende Zahlen angeführt. Wieder wie bei den Filtrationsbestimmungen diente das aus Nitrat hergestellte Silbersulfidol als Probesol. Die Konzentrationskurve ist so gefunden worden, daß die Sole je eine Stunde in dem

²⁶⁾ V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 40 (1908).

beschriebenen Apparat dem Sieden unterworfen wurden; dann wurde der grobdisperse Anteil durch Filtrieren durch ein Filter 602 e. h. von Schleicher & Schüll entfernt und gewogen. Die Fig. 4 gibt diese Kochwertkurven wieder. Die zweite in der gleichen Figur eingezeichnete Kurve zeigt die Kochwerte für Quecksilbersulfidsole aus Zyanid. Als weiteres Beispiel, das zeigen soll, daß die Kochwertbestimmung nicht nur eine Spezialreaktion der Sulfidsole ist, sei erwähnt, daß ein mit Tannin²⁷⁾ hergestelltes Goldsol, wenn der Farbton rot ist, den Kochwert 41 Proz. hat; ist der Farbton bei gleicher Herstellung blau, so ist in zwei beobachteten Fällen der Kochwert 85 und 81,5 Proz.

²⁷⁾ Nach Wo. Ostwald's kleinem Praktikum, S. 2.

Tabelle II.

| Versuch Nr. | Druck | Tempe- ratur | Versuchs- dauer | Verhalten | Grobdispers in Proz. | |
|----------------|----------|--------------------|--------------------|--|-------------------------|-------|
| | | | | | Ag ₂ S | HgS |
| 1 | 760 mm | 100,5 ⁰ | 1 Stunde | lebhaftes Sieden | 41,3 | 28,1 |
| 2 | 200 „ | 72,1 ⁰ | 1 „ | „ „ | 42,0 | 28,4 |
| 3 | 100 „ | 60,0 ⁰ | 1 „ | „ „ | 40,9 | 27,9 |
| 4 | 1,5 Atm. | 100,5 ⁰ | 6 Stunden | Wallen ohne Gasblasen- entwicklung | 6,2 | 1,1 |
| 5 | 1,5 „ | 109,1 ⁰ | 1 Stunde | lebhaftes Sieden | 43,0 | 28,4 |
| (6 | 760 mm | 100,5 ⁰ | 1 „ | „ „ | 67,4 | 37,9) |

Die Deutung dieser Versuche ergibt nun folgendes. Eine Temperaturerhöhung auf 100⁰ hat auf die Stabilität keinen augenscheinlichen Einfluß (Versuch 4). Es würde auch verwunderlich sein, wenn der entgegengesetzte Effekt eintreten würde, denn die Brown'sche Bewegung, die ja eine Hauptursache für die Stabilität ist, ist nach den grundlegenden Beobachtungen bei höherer Temperatur lebhafter als bei niedriger. Auf Sulfidsole, ferner Goldsole, Mastixsole und Schwefelsole wenigstens scheint eine Temperaturerhöhung nicht flockend einzuwirken. Damit steht auch in guter Verbindung die Tatsache, daß die Flockungswerte, die man bei höherer Temperatur bestimmt, stets höher ausfallen als bei niedriger. Tritt dagegen die Dampfentwicklung ein, so flockt ein gewisser Prozentsatz, der von der Dauer des Siedens und der Stabilität des Soles abhängt. Man ist leicht geneigt, diese Erscheinung mit Adsorptionserscheinungen zusammenzubringen, die an der Grenzfläche flüssig-gasförmig (Dampf) aufzutreten hätten. Es ist ja anzunehmen, daß die Dampfblasen in statu nascendi eine sehr große spezifische Oberfläche haben. Wäre das der

11. Zur Theorie der Siedekoagulation.

Wenn man nach einer theoretischen Erklärung für die beobachtete Erscheinung der Siedekoagulation sucht, kann man zuerst im Zweifel sein, welcher Vorgang denn der eigentlich koagulierende ist, die Temperaturerhöhung oder der Siedevorgang selbst. Durch Variation der Versuchsbedingungen ist es nun in der Tat möglich, eine Untersuchung derart vorzunehmen. Man kann durch Verminderung des Druckes in dem Siedegefaß das Sieden schon bei einer niedrigeren Temperatur erreichen, andererseits den Siedepunkt durch Druckanwendung erhöhen. Die Tab. II zeigt die Ergebnisse derartiger Versuche. Als Vergleichssol diente ein Silbersulfid- sol von der Konzentration n/350. Ferner ein Quecksilbersulfid- sol in der Konzentration n/100.

Fall, so müßte, falls es möglich wäre, die Dampfentwicklung bei soweit gleichen Bedingungen zu variieren, und zwar vor allem qualitativ, ein anderer Prozentsatz des Soles grobdispers werden. Man kann nun in der Tat durch Einbringen von Sandkörnern in die siedende Flüssigkeit eine viel feinere Dampfentwicklung erreichen. Zu diesem Versuch wurden nun 10 g mittelgrober Sand, der nach den bekannten Methoden vorher gereinigt war, in das Siedegefaß eingebracht. Zuerst wurde untersucht, ob durch einstündiges Schütteln etwa eine Adsorption an der neuen Grenzfläche fest-flüssig einträte; dies konnte ich jedoch nie finden. Wenn man aber nun das Sol mit dem Sandzusatz kochte (Versuch 6 in Tab. II) wurden 67,4 Proz. Silbersulfid statt 41,3 und 37,9 Proz. Quecksilbersulfid statt 28,11 Proz. grobdispers erhalten. Es ist also anzunehmen, daß die feinere Gasentwicklung stärker adsorbierend gewirkt hat, als die gröbere ohne Zusatz.

Ein weiterer Beweis konnte so gegeben werden, daß durch das Sol in möglichst feinem Strahl ein Gas, das möglichst nicht in Reaktion

mit einem im Sol vorhandenen Stoff treten konnte, durchgepreßt wurde. Die Tab. III gibt über diese Versuche Auskunft. Als Vergleichs-

lösungen dienten die gleichen wie zu den Siederversuchen, außerdem wurde ein 0,5prozentiges Mastixsol noch verwendet.

Tabelle III.

| Versuch Nr. | Versuchs- dauer | Tempe- ratur | Gas | Düse | Grobdispers in Proz. | | |
|----------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------------|-------------------------|------|--------|
| | | | | | Ag ₂ S | Hg S | Mastix |
| 1 | 6 Stunden | 20° | N ₂ | Glasröhre 3 mm Ø | 1,4 | 0,2 | 0,4 |
| 2 | 24 „ | 22° | N ₂ | Glasröhre 3 mm Ø | 5,2 | 0,6 | 0,9 |
| 3 | 24 „ | 22° | N ₂ | Kelchdüse übersponnen | 9,4 | 1,9 | 2,2 |
| 4 | 24 „ | 22° | N ₂ | Holundermark | 21,2 | 4,2 | 7,9 |
| 5 | 24 „ | 22° | CO ₂ | „ | 29,0 | 4,0 | 6,2 |
| 6 | 24 „ | 22° | Luft | „ | 25,1 | 4,9 | 7,4 |
| 7 | 24 „ | 22° | H ₂ S | „ | 0,1 | 0,0 | 4,9 |

Viele Beobachter glauben, an Sulfidsolen einen stabilisierenden Einfluß des überschüssigen Schwefelwasserstoffes bemerken zu können. Da das Durchpressen von Gasen die Konzentration des Schwefelwasserstoffes im Sol herabsetzt, wäre die Erscheinung der Flockung damit zu erklären. An Mastixsolen jedoch erhält man ähnliche Ergebnisse bei der Durchlüftung. Die relativ gute Uebereinstimmung der Werte beim Durchleiten von Stickstoff, Kohlensäure und Luft zeigt, daß keine Oxydations- oder Reduktionswirkung die Ursache für das Flocken sein kann. Eine Abweichung von dieser Uebereinstimmung erhält man nur bei der Anwendung von Schwefelwasserstoff. Dieser hat bekanntlich nach Versuchen von Prost²⁸⁾, Linder und Picton²⁹⁾, Winssinger³⁰⁾ und v. Weimarn³¹⁾ stark peptisierende Eigenschaften. Deshalb wurde in Versuch 7 der Tab. III nur bei dem Mastixsol eine Flockung wahrgenommen. Zur Ergänzung sei mitgeteilt, daß die zur Untersuchung verwendeten Sole in 24 Stunden noch nicht 0,05 Proz. spontan koagulieren.

12. Die Flockung in der galvanischen Kette.

Während sich die Flockungserscheinungen vieler sonst angewendeter physikalischer Koagulatoren, wie die durch Röntgen-, Radium- und ultraviolette Strahlen, ferner durch Kon-

zentrationserhöhung und Adsorption nicht zu brauchbaren quantitativen Methoden ausbauen ließen, konnte die Flockung der Sole durch den elektrischen Strom benutzt werden, um einen für die verschiedenen Sole charakteristischen Stabilitätswert zu erhalten. Biltz³²⁾ wies ganz besonders auf die Flockung der Sole in einer galvanischen Kette hin, ohne jedoch eine quantitative Bedeutung dieser Koagulationsart zu finden. Die Versuchsanordnung nach Biltz ist sehr einfach. Man hat einen Zinkblechstreifen und einen Kupferblechstreifen am oberen Ende zusammengelötet, taucht dieses gabelartig gebogene Elektrodenpaar in das Sol ein und mißt die Zeit, bis sich eine Veränderung gegenüber einem ungeflockten Vergleichsol herausstellt. Theoretisch ist die Koagulation aber so schwierig deutbar, daß die Bedeutung dieser Zeitangabe keinen Anspruch auf einen Vergleichswert hat. So kann die Flockung in diesem Falle bewirkt werden erstens durch den elektrischen Strom, d. h. durch die Ent- und Umladung der Teilchen an den Elektroden, zweitens durch die in Lösung gehenden Zinkionen, drittens durch die Metallplatten als solche, viertens durch die Adsorptionswirkung des sich am Kupfer abscheidenden Oxydes. Sicher verändert ein geringer Säurezusatz, der an sich auf die Stabilität fast keinen Einfluß hat (Essigsäure, Oxalsäure usw.) diesen Flockungswert vollständig, weil die quantitative Veränderung dieses Elementes sehr mit der Leitfähigkeit des Soles schwankt.

Dieses Biltz'sche Element kann jedoch mit vielem Vorteil noch zu einem andern Zwecke

²⁸⁾ H. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 14, 312 (1887).

²⁹⁾ E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

³⁰⁾ C. Winssinger, Bull. Acad. Roy. Belg. 1888, 390.

³¹⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 1, 396 (1910).

³²⁾ W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 36, 567 (1908).

gebraucht werden, nämlich um den Ladungssinn einer dispersen Phase schnell zu bestimmen. Biltz hat die Beobachtung gemacht, daß Niederschläge aus ehemals positiven Teilchen am Kupfer, aus ehemals negativen Teilchen am Zink haften, oder in dessen Nähe liegen. Umladungen konnten nicht beobachtet werden. So kann man sich, wenigstens bei Sulfidsolen, leicht und sicherer als mittelst des Sahlbom'schen Kapillarisierungsversuches, der außerdem bei farblosen Solen schwieriger wird, über die Natur der elektrischen Ladung vorläufig orientieren. Ueber eine allgemeinere Verwendung dieses Elementes als Ladungs-sonde hoffe ich in Kürze berichten zu können.

13. Flockung durch konstanten Gleichstrom.

Eine zuverlässigere Bestimmung der Koagulation im elektrischen Strom konnte in einem anderen Apparat vorgenommen werden. Dieser besteht aus einer zweimal rechtwinkelig gebogenen Röhre, in die im Abstände von 5 cm zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Es wird eine Spannung von 220 Volt an diese Elektroden angelegt, die Stromstärke an einem Milliampèremeter gemessen und die Zeit mit der Stoppuhr bestimmt, nach der eine Veränderung gegen eine parallel liegende Röhre mit ungefloctem Sol wahrzunehmen ist. Da die Stromstärke von der Leitfähigkeit des Soles abhängt, wurde die Annahme gemacht, daß sich die Flockungskraft in erster Annäherung wie die Stromstärke verhielt, was sich auch ungefähr bestätigen ließ. Deshalb wurde der Flockungswert auf die Stromstärke von zehn Milliampère umgerechnet und dann als „Elektroflockungswert“ bezeichnet. Da eine Erhitzung des Soles beim Stromdurchgang eintritt, kommt man trotz Kühler zu Schwierigkeiten, wenn eine lange Durchleitung nötig ist. Deshalb wurde auch hier versucht, die Zeit konstant zu halten und die Menge des grobdispers gewordenen Kolloides durch Filtrieren zu bestimmen. Die Werte sind aber trotz allem nicht gut reduzierbar. Da die Stromstärke mit der Zeit sich verändert, mußte in kurzen Zeitabständen immer wieder abgelesen werden und die Durchschnittsstromstärke berechnet werden.

Als Beispiel sei nur angegeben, daß der Elektroflockungswert für ein Silbersulfidsol, wie es bisher immer zu den Bestimmungen verwandt wurde, also aus Nitrat hergestellt, für die Konzentration $n/350$ 25 Minuten beträgt, oder bei einstündiger Dauer 18 Proz. grobdispers werden.

14. Zusammenfassung.

In den bisherigen Untersuchungen über die Stabilität wurde fast ausschließlich die Elektrolytkoagulation als Maß benutzt. Auch in der Frage der Brauchbarkeit der drei hauptsächlichsten Bestimmungsarten (Tropfenverfahren nach H. Schulze, Titrationsverfahren nach E. Linder und H. Picton, Methode der Mischungsreihen) stimmen die einzelnen Bearbeiter nicht überein. Deshalb wurden zunächst die einzelnen Methoden an Sulfidsolen ausprobiert, wobei es sich herausstellte, daß die Methode der Mischungsreihen am brauchbarsten auch für kinetische Meßmethoden war; dagegen hat die Schulze'sche Flockungsart den Vorteil, daß man wenig Sol (ca. 5 ccm) zu der Bestimmung benötigt. Das Titrationsverfahren eignet sich wegen des großen Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit auf die flockende Elektrolytkonzentration sehr wenig zu quantitativen Untersuchungen. Als Normalelektrolyt wird die Verwendung von Chlorkalium vorgeschlagen (Flockungswert, Schulze'scher Flockungswert, Vorperiode).

Da die Fälle möglich sind, in denen die Elektrolytkoagulation schlecht anwendbar ist, z. B. bei sehr verdünnten Solen, oder wenn der Elektrolyt chemisch mit einem Solbestandteil reagiert, wurden andere Koagulationsmethoden ausgearbeitet. Es ergab sich, daß hauptsächlich die Beeinflussung der Sole durch Filtrieren, durch Kochen und durch den elektrischen Strom sich zu quantitativen Methoden ausbauen ließ.

Das Filtrieren beeinflusst ein Sol im Sinne einer Teilchenvergrößerung. Besonders bei sehr verdünnten Solen erreicht man noch brauchbare Werte, wenn man die Verteilungskurve des Sedimentes aufnimmt, das sich in mehreren, hintereinander verwendeten Filtern absetzt (Filtrationskurve). Auch das Kapillarisieren eines Tropfens des Soles auf Filtrierpapier kann zu einer vorläufigen Orientierung über die Stabilität des Soles benutzt werden. Das Verhältnis des Radius des unzersetzten kapillarisierten Sol, „spiegels“ zum Radius des weiter kapillarisierten Dispersionsmittels ist charakteristisch für ein Sol (Kapillarisierungszahl).

Die Kochprobe ist sehr einfach anzustellen, empfiehlt sich hauptsächlich bei nicht zu verdünnten Solen als Ergänzung der Elektrolytkoagulation oder als Ersatz dieser bei der Möglichkeit chemischer Reaktionen zwischen dem Sol und dem Elektrolyten (Kochzeit, Kochwert). Eingehendere Versuche machten es wahrschein-

lich, daß es sich bei der Siedekoagulation um Adsorptionsvorgänge an der Grenzfläche Dampf-Flüssigkeit handelt.

Endlich konnte die Zeit, die eine bestimmte Stromstärke braucht, um ein Sol zu verändern, als ein Maß für die Stabilität angesehen werden.

Kolloider Zustand schwerlöslicher und beschränktlöslicher Stoffe in Wasser und anderen Lösungsmitteln sowie experimentelle Bestätigung von Gibbs' Prinzip.

Von J. Traube und P. Klein.

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

(Aus der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

Die von dem einen von uns, J. Traube, entwickelte Theorie der Narkose¹⁾ geht von dem Umstande aus, daß in den Reihen der Narkotika wie Alkohole, Aether, Ester, Ketone usw. die Oberflächenaktivität der narkotischen Wirkung parallel geht. Je oberflächenaktiver ein Stoff ist, um so größer ist nach Gibbs' Prinzip seine Anreicherung in der Phasengrenzfläche, um so größer ist seine Chance, schnell in die Zellen einzudringen, und da ferner auch die katalytischen Hemmungen von Oxydations- und anderen Vorgängen, die Förderung der Fermentflockung und die Herabsetzung der bioelektrischen Potentiale der Oberflächenaktivität parallel gehen, so ergab sich eine Theorie der Narkose, welche vielfache Anerkennung gefunden hat²⁾.

Indessen gerade die Narkotika par excellence, die Halogenalkyle wie Chloroform, Chlorkohlenstoff usw., ferner die Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Amylen, Benzol usw. schienen sich dieser Theorie nicht zu fügen. Bei erheblichen narkotischen Wirkungen³⁾, auch der wässerigen Lösungen solcher Narkotika, ergaben die stalagmometrischen Untersuchungen keinen oder nur sehr geringe Unterschiede der Oberflächenspannungen gegenüber dem Wasser.

Bei flüchtigen Stoffen, wie Chloräthyl, Chloroform usw. konnte zwar darauf hingewiesen werden⁴⁾, daß wegen der Flüchtigkeit dieser Stoffe keine allzu große Anreicherung derselben in der Oberfläche Wasser-Luft stattfinden konnte, aber bei weniger flüchtigen Stoffen, wie Chlorkohlenstoff, war diese Erklärung ungenügend. Es mußte noch ein anderer Um-

stand mitwirken, auf welchen der Mangel an Oberflächenaktivität zurückzuführen war.

Wenn gewisse Alkaloide, wie Atropin, in Wasser gelöst wurden, so fanden sich, wie früher von J. Traube⁵⁾ festgestellt wurde, in der frischen Lösung zahlreiche winzige Submikronen mit lebhafter Brown'scher Bewegung. Die Lösungen waren sehr oberflächenaktiv und stark giftig. Nach zwei bis drei Tagen vereinigten sich die Submikronen zu größeren Teilchen. Die Brown'sche Bewegung hörte auf, die Lösung wurde oberflächeninaktiv und ungiftig. Ein geringer Zusatz von Alkali machte den Versuch reversibel, es erfolgte eine Zertümmern der großen Submikronen, die Lösung wurde wieder oberflächenaktiv.

Ganz analoge Beobachtungen machten Windisch und Dietrich⁶⁾ in bezug auf Nonylsäure-, Kaprinsäure- und Undezylsäurelösung. Die Säuren gaben oberflächenaktive und oberflächeninaktive Lösungen. Letztere enthielten größere Submikronen. Diese konnten durch geringe Mengen Salzsäure zertrümmert werden, wodurch die Lösung wieder oberflächenaktiv wurde.

Diese früheren Feststellungen führten zu der Vermutung, daß derartige Narkotika, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle usw. in Wasser lediglich oder fast nur in Form von Submikronen gelöst sind, daß eine wässrige Chlorkohlenstofflösung eine dem bloßen Auge unsichtbare Emulsion darstellt, und daß bei alleiniger Gegenwart von Submikronen in der Lösung die Tropfmethoden selbst bei vorhandenen oberflächenspannungsvermindernden Eigenschaften des gelösten Stoffes deshalb keinen Ausschlag geben, weil zufolge des ge-

¹⁾ J. Traube, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 153, 276 (1913), und Berl. klin. Wochenschr. 1915, Nr. 14.

²⁾ Vgl. u. a. H. Winterstein, Die Narkose (Springer, Berlin 1919).

³⁾ Vgl. H. Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. 120, 203 (1921), und Fühner, ebenda 115, 235 (1919).

⁴⁾ Vgl. J. Traube, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 153, 276 (1913).

⁵⁾ J. Traube, Biochem. Zeitschr. 42, 410 (1912), und J. Traube u. N. Onodera, Intern. Zeitschr. physik.-chem. Biol. 1, 35 (1914).

⁶⁾ W. Windisch u. W. Dietrich, Koll.-Zeitschr. 26, 193 (1920).

ringen Dispersitätsgrades die Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz um sehr viel kleiner ist, als bei molekular-disperser Verteilung. Wenn wir nun in Betracht ziehen, daß obige Eigenschaft sich nur an dieser Grenzfläche betätigen kann, so ist naheliegend, daß bei rein oder nahezu rein submikronischen Lösungen die Verringerung der Oberflächenspannung zu gering ist, um im Stalagmometer meßbar zu sein.

Die Untersuchungen mittelst Tyndallkegels und Ultramikroskops, welche sämtlich von dem einen von uns, P. Klein, ausgeführt worden sind, führten nicht nur zu einer vollen Bestätigung dieses Ergebnisses, sondern die Ausdehnung der Versuche auf weitere in Wasser schwer lösliche Stoffe führten zu Ergebnissen, welche für die allgemeine Kolloidlehre sowie auch für etliche biologische Forschungen gewiß nicht bedeutungslos sein dürften. Wir bemerken gern, daß uns bei diesen Untersuchungen Herr stud. Szegvary vielfach höchst wertvolle Hilfe geleistet hat.

Versuche mit dem Tyndallkegel.

Die einfache und empfehlenswerte makroskopische Methode war die folgende: In einer schwarzen Pappe waren in Abständen von 3 mm übereinander drei kreisförmige Oeffnungen angebracht, von 3, 1 $\frac{3}{4}$ und $\frac{3}{4}$ mm Durchmesser. Durch diese Oeffnungen fiel das Licht einer Bogenlampe auf die Flüssigkeit, welche sich in einer Flasche mit planparallelen Wänden befand. In einer nahezu optisch-leeren Flüssigkeit, wie das von uns benutzte destillierte Wasser, auch das elektrische Leitfähigkeitswasser, sah man nur schwach angedeutete Konturen des Kegels mit breitester Oeffnung, schwächere Kegel wurden diejenigen Kegel genannt, bei denen die Umrisse der beiden Kegel mit größerer Oeffnung bei seitlicher Ansicht völlig scharf waren, der dritte Kegel der engsten Oeffnung aber nicht, oder nur andeutungsweise sichtbar war. Bei den starken Kegeln waren sämtliche drei Kegel in ihren Umrisen scharf erkennbar. Natürlich gab es bei den einzelnen Kegeln gewisse graduelle

Tabelle I. Tyndallkegel.

| Starke Kegel | | Starke Kegel | | Schwache Kegel | | Keine Kegel | |
|---|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Substanz | Konzentration Proz. | Substanz | Konzentration Proz. | Substanz | Konzentration Proz. | Substanz | Konzentration Proz. |
| Kaprylsäure . . | 0,05 | Manganphosphat . . . | gesättigt | Kaprinsäure . . | 0,1 | Buttersäure . . | 0,1 |
| Nonylsäure . . | 0,025 | Kalziumphosphat . . . | " | Fumarsäure . . | gesättigt | Chloressigsäure | 0,2 |
| Undezylsäure . . | gesättigt | Bariumkarbonat . . . | " | Maleinsäure**) . . | 0,2 | Oxalsäure . . | " |
| Oelsäure . . . | " | Bariumchromat***) . . | " | Adipinsäure . . | 0,2 | Pyridin . . . | 0,2 |
| Salizylsäure . . | " | | | Bernsteinsäure*) . . | gesättigt | i - Amylalkohol | 0,1 |
| Zimmtsäure . . | " | | | Benzoessäure . . | 0,2 | Paraldehyd . . | 0,2 |
| Pikrinsäure . . | 0,2 | | | Phthalsäure . . | 0,2 | Essigsaures Propyl . . | 0,1 |
| Tetrachlorkohlenstoff . . | gesättigt | | | Hydrozimmtsäure . . . | 0,2 | | |
| Perchloräthan . . | " | | | m - Kresol . . . | 0,2 | | |
| Amylen . . . | " | | | Thymol . . . | gesättigt | | |
| Benzol . . . | 0,1 | | | Pentan . . . | " | | |
| Schwefelkohlenstoff . . . | gesättigt | | | Diphenylamin . . | " | | |
| Anilin . . . | 0,3 | | | Kalziumsulfat . . | " | | |
| Chinolin . . . | 0,2 | | | Silberchlorid . . | " | | |
| Atropin . . . | gesättigt | | | Bleisulfat . . | " | | |
| Chininchlorhydrat + Na ₂ CO ₃ | 0,1 | | | Kalziumoxalat . . | " | | |
| Benzylalkohol . . | 0,2 | | | | | | |
| Heptylalkohol . . | 0,05 | | | | | | |
| Amyläther . . | 0,2 | | | | | | |
| Phenylsulfonharnstoff . . | gesättigt | | | | | | |
| Salizylsaures Methyl . . | " | | | | | | |
| Silberbichromat . . | " | | | | | | |
| Mangandioxyd . . | " | | | | | | |

*) Kegel sehr schwach. **) Fluoreszenzkegel. ***) Nicht sehr starker Kegel.

Tabelle II. Ultramikroskopische Untersuchung gesättigter Lösungen. Bestätigung von Gibb's Prinzip.

| | Konzentration der Lösung | Alter der Lösung | Teilchenzahl bezogen auf 100 \square e des Mikrometers | | | Charakteristik der Teilchen |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|--|-----------------|----------------------|--|
| | | | gleich nach Darstellung des Präparats | nach 20 Minuten | | |
| | | | | Mitte | Oberfläche | |
| Isoamylalkohol | gesättigt | 2 Tage | 300 — 500 | 100 | 500 — 600 | sehr klein, schnell beweglich |
| Oktylalkohol | " | " | 300 — 500 | 300 — 500 | 1500 — 2000 | äußerst klein, schnell beweglich |
| Tetraäthylorkohlenstoff | " | " | — | 100 | 500 | klein, schnell beweglich |
| Chloroform | " | " | 100 | — | bis 2300 unbeweglich | äußerst klein, schnell beweglich |
| Benzol | " | frisch | 200 — 300 | — | — | klein, schnell beweglich |
| Anilin | $n_{\frac{1}{4}}$ (0,25) | 14 Tage | — | 3 — 5 | 300 — 400 | sehr klein, schnell beweglich |
| o-Toluidin | gesättigt | 3 " | 500 — 600 | 400 — 500 | bis 800 — 900 | sehr klein, schnell beweglich |
| m-Xylidin | " | 4 " | über 800 | 800 | über 2000 | klein, schnell beweglich |
| Chinolin | 0,2 | 30 " | — | 1 — 2 | 200 | äußerst winzig, schnell beweglich |
| Eukupinotoxin | — | — | 50 — 100 | 10 — 30 | 1000 — 1500 | schnell beweglich |
| Strophantin | — | 2 Tage | — | 15 | 800 — 1000 | Teilchengröße verschieden, meist klein |
| i-Buttersäure | gesättigt | 2 " | — | 10 — 15 | 300 — 500 | klein, schnell beweglich |
| Kaprylsäure | " | 90 " | 20 | — | — | klein, schnell beweglich |
| Nonylsäure | $n_{\frac{1}{160}}$ gesättigt | 30 " | 200 | — | — | äußerst klein, schnell beweglich |
| Undezylsäure | " | 40 " | — | 20 — 40 | 100 | klein, schnell beweglich |
| Benzoesäure | " | 35 " | 20 | — | — | klein, schnell beweglich |
| m-Kresol | " | 6 " | 500 — 600 | 400 — 500 | 1000 — 1500 | sehr klein, schnell beweglich |
| Thymol | " | 45 " | 150 — 200 | — | — | klein, schnell beweglich |
| Pepton | 1 | frisch | 500 | 500 | 800 | schnell beweglich |
| Kongorot | 0,1 | — | 400 — 500 | 400 — 500 | 400 — 500 | klein, schnell beweglich |
| Azoblan | 0,190 | — | 200 — 300 | 200 — 300 | 200 — 300 | — |
| Kieselsäure (Heyden) | 1 | — | 200 — 300 | 200 — 300 | 200 — 300 | schnell beweglich |
| Mangandioxyd | gesättigt | 30 Tage | 20 | 20 | 20 | klein, beweglich |
| Silberbichromat | " | 30 " | 200 — 300 | 200 — 300 | 200 — 300 | klein, schnell beweglich, schön gefärbt |
| Gold (n. Zsigmondy) | — | 14 " | 300 — 400 | 300 — 400 | 0 — 5 | schnell beweglich, schön gefärbt |
| Aluminiumhydroxyd (Heyden) | 0,5 | — | 300 — 400 | 400 | 0 — 5 | Teilchengröße verschieden, schnell beweglich |
| Wasser in Benzol | gesättigt | frisch | 100 | — | bis 600 — 800 | äußerst winzig, schnell beweglich |

Verschiedenheiten, von deren Besprechung aber an dieser Stelle abgesehen werden soll.

Die vorstehende Tabelle enthält die Gesamtheit unserer Ergebnisse. Die Präparate entstammten der Fabrik von Kahlbaum und es wurden nur solche Flüssigkeiten im Wasser gelöst, welche im homogenen Zustande keinen oder nur einen sehr minimalen Kegel ergaben. Ueber die Reinheit der festen Stoffe siehe weiter unten.

Die Tabelle ergibt, daß sämtliche in Wasser schwer löslichen Stoffe teilweise oder gänzlich in kolloider Form als Amikronen und Submikronen gelöst sind und es bestätigt sich somit unsere Vermutung, daß die wässerigen Lösungen zahlreicher kohlenstoffhaltiger Stoffe als kolloide Lösungen zu betrachten sind, welche, je nachdem kleinere Teilchen in der Lösung enthalten sind oder nicht, und je nach dem Grade der Löslichkeit bei stalagmometrischen Untersuchungen einen Unterschied gegenüber dem Wasser ergeben oder nicht.

Was die untersuchten festen mineralischen Stoffe betrifft, so wurde um die Wirkung von Unreinheiten auszuschließen folgendermaßen verfahren: Die Präparate wurden hergestellt mit reinsten Kahlbaum'schen Reagenzien, die Niederschläge über grobporöse Filter filtriert und gewaschen, so daß etwaige Unreinheiten durch das Filter hindurchgehen konnten. Alsdann wurde der in Wasser zu lösende Stoff aus der Filtermitte entnommen. Die Garantie der Reinheit des Kegels ließ sich alsdann in folgender Weise gewinnen:

Es wurden während der Bestrahlung in das Glas, in welchem sich z. B. Silberbichromat- bzw. Bariumchromatlösungen befanden, einige Tropfen Salpetersäure zugefügt. Alsdann beobachtete man im Tyndallkegel völlig durchsichtige Schlieren, welche ein Auffressen der den Tyndallkegel bildenden Stoffe anzeigten. Der vorher starke Kegel verschwand dann vollständig oder zum mindesten in sehr erheblichem Maße. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, als die Lösung von Manganphosphat, Bariumkarbonat, Kalziumphosphat, Bariumkarbonat usw. mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wurde.

Ultramikroskopische Untersuchungen.

Diese Versuche wurden mit Hilfe eines guten Leitz'schen Spiegelkondensors ausgeführt. Sie bestätigten nicht nur die Ergeb-

nisse der Tyndallkegelversuche, sondern führten zu ganz wesentlichen Erweiterungen der gezogenen Schlüsse, insofern es hier möglich war, auch konzentrierte wässerige Lösungen zu untersuchen.

Tabelle III.

| | Konzentration | Teilchenzahl auf 100 \square e des Mikrometers bezogen |
|---------------|-------------------------|--|
| i-Amylalkohol | gesättigt | 300 — 500 |
| " | $\frac{3}{4}$ gesättigt | 200 |
| " | $\frac{1}{2}$ " | 15 — 20 |
| " | $\frac{1}{4}$ " | 2 — 4 |
| Nonylsäure | gesättigt | 200 |
| | (0,05 prozentig) | |
| i-Buttersäure | 0,025 prozentig | 0 — 4 |
| | gesättigt | in der Mitte 15, an der Oberfläche 500 |
| " | zweiprozentig | 0 |

Man erkennt zunächst, daß nicht nur sämtliche schwer lösliche Stoffe in Wasser eine kolloide Phase besitzen, sondern die Versuche führten zu dem Ergebnis, daß selbst lösliche Stoffe von beschränkter Löslichkeit, wie Amylalkohol, i-Buttersäure, Anilin, Toluidin, Xylidin, Kresol usw. in gesättigten und auch konzentrierteren Lösungen teilweise aus Submikronen bestehen.

Die Tabelle III zeigt, bis zu welcher Verdünnung bei Isoamylalkohollösungen das Auftreten kolloider Teilchen statthat. Bei wässriger Xylidinlösung wurde noch in auf das Zehnfache verdünnter gesättigter Lösung eine sehr bedeutende Submikronenzahl beobachtet.

Wie ein ultramikroskopischer Versuch mit einer gesättigten Chlornatriumlösung zeigte, scheint allgemein auch bei der Lösung leichtlöslicher Stoffe der Uebergang vom homogenen Zustande in den Lösungszustand sich so zu vollziehen, daß zunächst Submikronen und Amikronen gebildet werden, die sich dann weiter in molekulardisperse Teilchen spalten. Bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln — der Fernhaltung von Wärmeströmungen durch Zwischenschaltung einer Ferrosulfatlösung zwischen Bogenlampe und Ultramikroskop — wurden in der gesättigten Chlornatriumlösung eine Anzahl Submikronen beobachtet.

Eine Anzahl interessanter Einzelheiten wurde beobachtet. So sei hingewiesen auf die Versuche mit wässriger Chloroformlösung. Es war bemerkenswert, mit welcher außerordentlichen Geschwindigkeit die winzigen Submi-

kronen dieses leicht flüchtigen Stoffes durch die Lösung dahinschossen. Mit Hilfe von cholsaurer Natriumlösung gelang es, eine stark milchige Emulsion von Chloroform zu erlangen. Die einzelnen Submikronen waren allerdings ziemlich groß, aber im Ultramikroskop zeigte sich eine sehr große Anzahl kolloider Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung (siehe weiter unten).

Fast allgemein konnte bei Stoffen homologer Reihen eine Zunahme der Teilchenzahl mit wachsendem Molekulargewicht festgestellt werden.

Bemerkenswert war die sehr bedeutende Teilchenzahl, welche bei Stoffen der Benzolreihe, bei Anilin, Toluidin, Xylidin, m-Kresol usw. beobachtet wurde. Offenbar steht hiermit die starke Adsorptionsfähigkeit aromatischer Stoffe an Kohle usw. im engsten Zusammenhang.

Hervorzuheben ist ferner die Feststellung, daß auch das in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gelöste Wasser zum Teil oder gänzlich kolloid gelöst ist. In Benzol wurden etwa 100 winzige schnell bewegliche Teilchen in 100 Quadraten des Mikrometers und im Tetrachlorkohlenstoff nicht viel weniger beobachtet. Vermutlich gilt der Satz, daß Lösungen schwer löslicher Stoffe eine kolloide Phase besitzen, nicht nur für das Lösungsmittel Wasser, sondern für alle Lösungsmittel.

Experimentelle Bestätigung von Gibbs Prinzip.

Als das wertvollste Ergebnis der hier vorliegenden Arbeit kann wohl die Feststellung bezeichnet werden, daß es gelungen ist, die Anreicherung der Teilchen an einer Phasengrenzfläche nach Gibbs Prinzip experimentell festzustellen. Gelegentlich seiner ultramikroskopischen Versuche beobachtete P. Klein, daß bei stark oberflächenaktiven Stoffen, wie beispielsweise Eukupinotoxin⁷⁾ die Zahl der Teilchen inmitten des Deckglases sich allmählich verminderte und auf Null zusammenschrumpfte. Und es gelang alsdann beim Verschieben des Deckglases zu zeigen, daß an der Grenzfläche Wasser-Zedernöl⁸⁾ sowie auch an der Grenzfläche Wasser-

Luft eine außerordentliche Ansammlung von Teilchen stattfand.

Ganz allgemein zeigten oberflächenaktive Stoffe diese Anreicherung der Teilchenzahl nach Gibbs Prinzip an der Grenzfläche Zedernöl-Wasser und es zeigte sich ferner, daß das Konzentrationsgefälle der Teilchen mit der Oberflächenaktivität des betreffenden Stoffes zunahm.

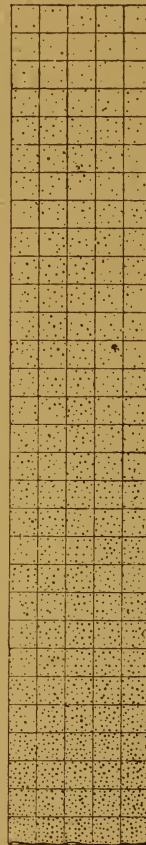


Fig. 1a
i-Amylalkohol

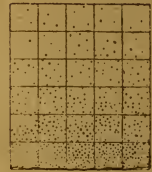


Fig. 1b
Eukupinotoxin



Fig. 2a
Sogleich nach Darstellung des Präparates. Alles beweglich

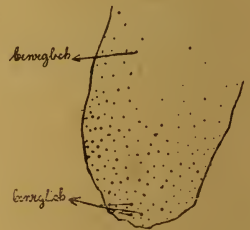


Fig. 2b
1/2 Stunde später

In der vorstehenden Figur wurden die Beobachtungen für das sehr stark oberflächenaktive Eukupinotoxin und dem weniger oberflächenaktiven i-Amylalkohol nach sehr sorgfältig hergestellten Zeichnungen dargestellt. Die Teilchenzahl in einem Quadrate der Zeichnung entspricht derjenigen von vier Quadraten des Mikrometers.

Es ergibt sich ein der Oberflächenaktivität entsprechendes sehr verschiedenes Konzentrationsgefälle. Man erkennt, daß die Verteilung der Teilchen ein ganz analoges Bild ergibt,

⁷⁾ Vgl. J. Traube, Biochem. Zeitschr. 98, 197 (1919).

⁸⁾ Die genannte Grenzfläche wurde dadurch erzeugt, daß beide Flüssigkeiten (untersuchte Lösung und Immersionsöl usw.), gleichzeitig unter das Deckglas gebracht wurden, so daß die Trennungsfläche und damit die Anreicherungszone in das Gesichtsfeld des Ultramikroskops gelangte.

wie die bekannte Verteilung der Gummiguttteilchen nach Perrin unter dem Einfluß der Schwere.

Die Figur 2 stellt ein beim Anilin beobachtetes ultramikroskopisches Bild dar, eine Ansammlung von Anilinteilchen in einer 0,25 n-Lösung an einer Oelgrenzfläche. Sogleich nach Herstellung des Präparates waren sämtliche Teilchen beweglich, während nach zehn Minuten nur noch zwei Teilchen Brown'sche Bewegung zeigten. Adsorptionsvorgänge am Glase dürften hier die Ursache sein. Eine derartige Adsorption unter Aufhebung der Brown'schen Bewegung wurde verschiedentlich beobachtet, so z. B. bei reiner Chloroformlösung, bei welcher die Submikronen schnell in Richtung der Oelwasserfläche dahinschossen, um sich dort in Form einer ruhenden Teilchenschicht in hohem Maße zu konzentrieren. Bei dem oben erwähnten Chloroformversuch unter Zusatz von Natriumcholatlösung behielten aber die Chloroformteilchen lange Zeit ihre Brown'sche Bewegung, und es bildete sich eine haltbare Gibbs'sche Schicht.

Der Theorie entsprechend wurde bei Stoffen, die die Oberflächenspannung nicht vermindern, auch keine Anreicherung nach Gibbs' Prinzip beobachtet (siehe Kongorot, Azoblau, Silberbichromat, Mangandioxyd, Kieselsäure). Es wurde sogar — ebenfalls in bester Uebereinstimmung mit der Theorie von Gibbs — bei manchen Stoffen eine Ansammlung der Teilchen in der Mitte der Flüssigkeit wahrgenommen werden. Dies war der Fall bei Gold, Silber und Aluminiumhydroxyd.

Der Begriff: Oberflächenaktivität und Oberflächeninaktivität ist bisher in dem Sinne gebraucht worden, daß man oberflächenaktiv solche Stoffe nennt, welche die Oberflächenspannung des Wassers stark vermindern, während Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen oder wenig vermindern, als oberflächeninaktiv bezeichnet wurden.

Es handelt sich bei den die Oberflächenspannung des Wassers vermindernenden Stoffen nur um quantitative, nicht qualitative Unterschiede, und von diesem Standpunkte aus ist es ebenso zweckmäßig, den Begriffen der Oberflächenaktivität und Oberflächeninaktivität ihre alte Bedeutung zu belassen, wie man etwa ja auch von Nichtleitern und Leitern der Elektrizität spricht oder von Suspensionen und Suspensionen, obwohl auch hier keine scharfe Grenze vorhanden ist.

Indessen nach den Feststellungen dieser Arbeit wird es nunmehr notwendig, neue Begriffe einzuführen, Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, sind allgemein Gibbs-positiv. Sie reichern sich an der Oberfläche an, während Gibbs-negative Stoffe die Oberfläche fliehen.

Stoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, sind zweifellos Stoffe von geringem Haftdruck, ebenso wie die Alkohole, Aether, Ester usw. Sie sind zweifellos oberflächenaktiv in molekulardispersem Zustand, auch in Form einer dichten Emulsion, aber in allen Fällen sind solche Stoffe Gibbs-positiv, auch im Zustande einer rein submikronischen Lösung, und die Traube'sche Theorie der Narkose findet ihre volle Bestätigung, wenn man bei Beibehaltung des Begriffes der Oberflächenaktivität im alten Sinne darauf hinweist, daß sämtliche Narkotika, auch die Kohlenwasserstoffe und Halogenalkyle Gibbs-positiv, und soweit sie in molekulardispersem Zustand in der Lösung enthalten sind, auch oberflächenaktiv sind. Narkotika sind sämtlich Stoffe von geringem Haftdruck.

Kataphoretische Versuche.

Es wurden eine Anzahl kataphoretischer Versuche von uns ausgeführt, deren Ergebnis für die hier in Betracht kommenden Probleme von Bedeutung sind.

Die Kataphorese erfolgte bei 220 Volt und etwa $\frac{1}{10}$ Ampère in einem kleinen W-förmigen Apparat, welcher aus zwei miteinander mittelst Einschliffs verbundenen Teilen bestand. Die folgenden Tabellen IV und V enthalten die Ergebnisse. Die Präparate waren von Kahlbaum bezogen.

In bezug auf die Ergebnisse der kataphoretischen wie auch stalagmometrischen Versuche sei hervorgehoben, daß nur für die kolloidgelösten Teilchen eine Wanderung festgestellt werden konnte. Die Basen Anilin, o-Toluidin und m-Xylidin wanderten nach demselben Pole wie die höheren Fettsäuren und zwar zur Anode, während für Chinolin eine kathodische Wanderung festgestellt wurde. Diese Feststellung findet indessen bereits ein Analogon in der Tatsache, daß kolloider Schwefel nach demselben Pole wandert wie die kolloiden Metalle und daß ebenso nach Keller⁹⁾ zahlreiche basische

⁹⁾ R. Keller, Neue Versuche über mikroskopischen Elektrizitätsnachweis (Wien und Leipzig 1919), spez. S. 55 u. ff.

Tabelle IV. Kataphorese konzentrierter Lösungen von Säuren.

| | Konzentration | Dauer der Kataphorese | Kathodenflüssigkeit | | Anodenflüssigkeit | Tropfzahlen | | | Wanderungsrichtung |
|---------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|---|-------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| | | | für's Auge | im Ultramikroskop**) | für's Auge | im Ultramikroskop | Kathodenflüssigkeit | Anodenflüssigkeit | Vor Kataphorese |
| i-Buttersäure | 2 Proz. gesättigt | 2 Stunden | klar | vereinzelte große Teilchen | klar | vereinzelte große Teilchen | 64,2 | 64,1 | 117,8 |
| " | " | " | " | Mitte: nur vereinzelte Teilchen Oberfläche: ca. 500 kleine bewegliche Teilchen | " | wie Kathodenflüssigkeit | 122,9 | 118,0 | " |
| Kaprylsäure | n_{160} | " | " | 10—20 sehr kleine, schnell bewegliche Teilchen | " | wie Kathodenflüssigkeit | 97,1 | 97,9 | 98,0 |
| " | gesättigt | 1½ Stdn. | sehr schwach opal | Mitte: nur vereinzelte Teilchen Oberfläche: 20—30 bewegl. Teilchen | trüb | wie Kathodenflüssigkeit | 98,6 | 99,6 | 104,2 |
| Nonylsäure | 0,05 Proz. fast gesättigt | 2 Stunden | klar*) | 4—8 meist große bewegliche Teilchen in 100□en + 4 Tropfen n_{10} HCl: 100 sehr kleine, schnell bewegliche Teilchen | stark trüb | 4—8 meist große bewegliche Teilchen in 100□en | 45,2 + 4 Trpf. n_{10} HCl 91,5 | 95,4 | 90,8 |
| " | " | 1½ Stdn. | " | " | " | " | 61,2 + 4 Trpf. n_{10} HCl 98,1 | 97,5 + 4 Trpf. n_{10} HCl 97,3 | 90,8 |
| " | " | 2 Stunden | " | 100—150 kleine bewegliche Teilchen + 4 Tropfen n_{10} HCl: keine Teilchen sichtbar | " | 150—200 kleine bewegliche Teilchen | 94,2 + 4 Trpf. n_{10} HCl 98,2 | 97,7 | 100,0 |
| Oelsäure | gesättigt | " | kaum opal | 3—10 bewegliche, meist kleine Teilchen | kaum opal | 60—80 meist große bewegliche Teilchen | " | " | " |
| Benzoesäure | " | " | klar farblos | vereinzelte kleine und mehrere große Teilchen | klar gelblich | wie Kathodenflüssigkeit | 49,2 | 49,3 | 49,3 |

*) Riecht kaum merklich; nach HCl-Zusatz riecht sie stark. **) Die Teilchenzahlen beziehen sich auf 100□e des Mikrometers.

Wanderung nicht feststellbar

Zur Anode

Tabelle V. Kataphorese konzentrierter Lösungen von basischen und indifferenten Stoffen.

| | Konzentration | Dauer der Kataphorese | Anodenflüssigkeit | | Kathodenflüssigkeit | | Tropfzahlen | | | Wanderungsrichtung |
|-----------------------|---------------|-----------------------|-------------------|---|---------------------|---|---------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| | | | für's Auge | im Ultramikroskop | für's Auge | im Ultramikroskop | Kathodenflüssigkeit | Anodenflüssigkeit | nicht kataphorisierte Flüssigkeit | |
| Chinolin | • | 1 3/4 Stdn. | klar | 10—20 bewegliche sehr kleine, nur wenig unbewegliche Teilchen | deutlich trüb | ca. 10 bewegliche und viele unbewegliche Teilchen | 61,6 | 61,4 | 61,95 | Zur Kathode |
| Anilin | • | 2 Stunden | „ | Mitte: 150—200 Deckglasrand: bis 800 bewegliche Teilchen | klar | bis 8 bewegliche Teilchen | 59,7 | 60,0 | | Zur Anode |
| o-Toluidin | • | „ | trüb*) rosa | 600—800 kleine, schnell bewegliche Teilchen | „ | wie Anodenflüssigkeit | 67,5 | 67,6 | 67,2 | „ |
| m-Xylidin | • | „ | stark*) trüb rosa | ca. 800—1000 kleine bewegliche Teilchen. Tröpfchen ohne Brownscher Bewegung | fast klar | ca. 500 kleine bewegliche Teilchen | 77,5 | 77,0 | 78,4 | „ |
| „ | • | 13 Stdn. | „ | 200 bewegliche, viele unbewegliche Teilchen, ferner größere Tröpfchen | klar | 40—100 bewegliche Teilchen | 77,2 | 76,5 | 78,4 | „ |
| m-Kresol | • | 2 3/4 Stdn. | klar | 600 kleine, schnell bewegliche Teilchen | „ | wie Anodenflüssigkeit | 83,5 | 83,3 | 84,5 | Wanderung nicht feststellbar |
| i-Amylalkohol | • | 2 1/4 Stdn. | „ | 600—800 schnell bewegliche sehr kleine Teilchen | „ | „ | 109,0 | 110,7 | | „ |
| „ | • | 4 1/2 Stdn. | „ | 100—150 schnell bewegliche, sehr kleine Teilchen | „ | „ | | | | „ |
| Tetrachlorkohlenstoff | • | 2 Stunden | „ | in Nähe des Deckglasrandes bis 150 sehr kleine, schnell bewegliche Teilchen | „ | „ | | | | „ |

*) Ausscheidung von Tröpfchen in der Anodenflüssigkeit in der Nähe der Anode.

Farbstoffe, ebenso wie die sauren Farbstoffe in Richtung der Anode wandern.

Das für uns bemerkenswerteste Ergebnis ist indessen das folgende:

Betrachten wir zunächst einen der Versuche mit m-Xylidinlösung, es zeigte sich eine starke Verschiebung der kolloidgelösten Teilchen in Richtung der Anode. Die Kathodenflüssigkeit war völlig klar und farblos, die Anodenflüssigkeit stark trübe und rosa gefärbt. Trotzdem ergaben die stalagmometrischen Untersuchungen keinen in Betracht kommenden Unterschied, weil eben die größeren kolloiden Teilchen die Oberflächenspannung kaum beeinflussen.

Dagegen lehrte der erste Versuch mit Nonylsäure das folgende:

Die Kathodenflüssigkeit war klar und ergab die Tropfenzahl des Wassers = 45,2. Die Anodenflüssigkeit war stark trübe und führte zu der Tropfenzahl 95,4. Nur wenige große bewegliche Submikronen nebst etlichen unbeweglichen Submikronen waren in beiden Flüssigkeiten sichtbar. Jetzt setzten wir zu der Anodenflüssigkeit einige wenige Tropfen $\frac{n}{10}$ Salzsäure und die Tropfenzahl stieg von 45,2 auf 91,5, indem das Ultramikroskop nunmehr etwa 100 sehr kleine, schnell bewegliche Submikronen in 100 Quadraten des Mikrometers erkennen ließ.

Es hat hier offenbar eine Zertrümmerung größerer Teilchen in kleinere Teilchen stattgefunden unter gleichzeitiger erheblicher Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Der zweite Versuch mit Nonylsäurelösung erfolgte mit einer stärkeren völlig gesättigten Lösung. Hier war die Kathodenflüssigkeit klar, die Anodenflüssigkeit stark trübe. Beide Flüssigkeiten zeigten aber die nur wenig verschiedene Tropfenzahl 94,2 bzw. 97,7. Unter dem Ultramikroskop wurden aber im Gegensatz zu dem ersten Versuch in beiden Flüssigkeiten zahlreiche kleine bewegliche Teilchen, etwa 100—150 in 100 Quadraten des Mikrometers sichtbar. Ein Zusatz einiger Tropfen $\frac{n}{10}$ Salzsäure zur Kathodenflüssigkeit führte zu einer minimalen Erhöhung der Tropfenzahl von 94,2 auf 98,2, und die kleinen beweglichen Teilchen wurden unsichtbar.

Während also bei dem ersten Versuche durch Salzsäurezusatz eine Zertrümmerung größerer Submikronen in kleinere stattgefunden hat unter erheblicher Erhöhung der Oberflächenaktivität, erfolgte bei dem zweiten

Versuche eine Zertrümmerung kleinerer Submikronen zu Amikronen und noch kleinerer Teilchen! Weitere Versuche bestätigten diese Ergebnisse.

Biologische Betrachtungen und Beobachtungen.

Die Feststellung, daß zahlreiche Stoffe, von denen man es bisher nicht vermutete, in wässrigen Lösungen völlig oder teilweise kolloid gelöst sind, sowie vor allem die experimentelle Bestätigung von Gibbs' Prinzip hat nach etlichen biologischen Richtungen erhebliche Bedeutung.

Zunächst sei nochmals folgendes zur Narkosefrage bemerkt.

An der Phasengrenzfläche, an welcher eine Anreicherung nach Gibbs' Prinzip statthat, besteht zweifellos ein Verminderung der Oberflächenspannung. Stoffe, welche in die Oberflächewandern, sind mehr oder weniger Gibbs-positiv. Im Organismus haben wir es im allgemeinen nicht mit der Grenzfläche flüssig-gasförmig, sondern flüssig-flüssig bzw. flüssig-fest zu tun. Es unterliegt hier keinem Zweifel, daß Stoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. eine starke Gibbs'sche Schicht geben und daher Gibbs-positiv sind. Aber auch an der Grenzfläche Wasser-Luft wurde bei derartigen Stoffen eine erhebliche Anreicherung nach Gibbs beobachtet. Man denke an die Avogadro'sche Zahl und die Kleinheit der Einzelmoleküle. Der Durchmesser ist von der Dimension 10^{-8} cm, während für größere Submikronen der Durchmesser von der Dimension 10^{-5} cm ist. Die Oberfläche wächst im quadratischen Verhältnis, so daß beim Uebergang eines größeren Submikrons in molekulardisperse Teilchen eine ganz außerordentliche Vergrößerung der Oberfläche statthat. Bei Basen und Säuren gelang die Zertrümmerung größerer Submikronen in Amikronen und molekulardisperse Teilchen und gleichzeitig erfolgte ein erheblicher stalagmometrischer Ausschlag. Bei indifferenten Gibbs-positiven Stoffen gelang diese Zertrümmerung in molekulardisperse Teilchen bisher nicht, indessen es war möglich mit Hilfe von Emulsionsmitteln, wie Galle und gallensauren Verbindungen sowie auch Gelatine, stark milchige Emulsionen von Chloroform und anderen indifferenten Narkotizis zu erhalten. Wie das Ultramikroskop zeigte, wurde hierdurch eine außerordentliche Anhäufung der

Submikronen erzielt, jedoch eine eigentliche Zerkümmerung zu kleineren Teilchen fand nicht in erheblichem Maße statt. Aber die größere Anhäufung der Submikronen auf gleichem Raume genügte bereits, um recht erhebliche stalagmometrische Ausschläge hervorzubringen *).

Von dem einen von uns, J. Traube, sind als besonders beweiskräftig für seine Narkosetheorie die Untersuchungen von Czapek, Vernon und Warburg¹⁰⁾ hervorgehoben worden. Czapek zeigte, daß isokapillare Lösungen verschiedenster oberflächenaktiver Stoffe, wie Alkohole, Aether, Ester, Ketone usw. die gleiche zerstörende Wirkung auf Pflanzenzellen haben. Für Chloroform usw. war die zellzerstörende Wirkung bereits vorhanden bei Anwendung wässriger Lösungen von gleicher Oberflächenspannung wie Wasser. Analoge Feststellungen erfolgten im bezug auf die katalytische Beeinflussung von Oxydationsvorgängen, wie dieselben namentlich von Warburg und Vernon untersucht wurden.

Man hat insbesondere den Wert der Schlüsse aus Czapek's Untersuchungen bezweifelt. Durch die in dieser Arbeit festgestellten Tatsachen werden indessen die Einwände gegen Czapek's Untersuchungen beseitigt und diese Untersuchungen bilden nunmehr eine wichtige Stütze in quantitativer Beziehung von Traube's Theorien der Narkose, wie insbesondere auch der Osmose (Theorie des Haftdrucks).

In weitem Maße gestatten unsere Feststellungen die Vorgänge zu untersuchen, welche sich an der Grenzfläche irgendwelcher pflanzlicher und tierischer Zellen abspielen, wenn dieselben mit Lösungen kolloider oberflächenaktiver Stoffe zusammengebracht werden.

Ein biologisch interessanter Versuch mit einer lezithinhaltigen Phasengrenzfläche möge in beistehender Figur 3 wiedergegeben sein. Die Zeichnung ist eine möglichst sorgfältig hergestellte Abbildung des ultramikroskopischen Bildes. Ein Tropfen wässriger Xylidinlösung inmitten des Deckglases wurde mit Lezithin umschmiert. Wir beobachteten die Erscheinung der Gibbs'schen Schicht, die Teilchen bewegten sich mit großen translatorischen Geschwindigkeiten an der Lezithintrennungsfläche entlang, ein kleiner Teil drang in dieselbe ein, wurde aber in der viskosen Masse in seinen Bewegungen immer schwerfälliger, die Teil-

chen pendelten am Orte hin und her und in den inneren Teilen der Lezithinschicht hörte die Bewegung vollständig auf.

Bedeutende Aussichten eröffnen sich in biologischer Hinsicht, wenn man an die Möglichkeit denkt, die Vorgänge zu untersuchen, welche sich an der Grenzfläche irgendwelcher pflanzlicher und tierischer Zellen abspielen, wenn derartige Zellen mit kolloiden oberflächenaktiven Stoffen zusammengebracht werden. Auf die Bedeutung des Ultramikroskops nach dieser Richtung kann nicht genug hingewiesen werden. Weitere Untersuchungen sind geplant.

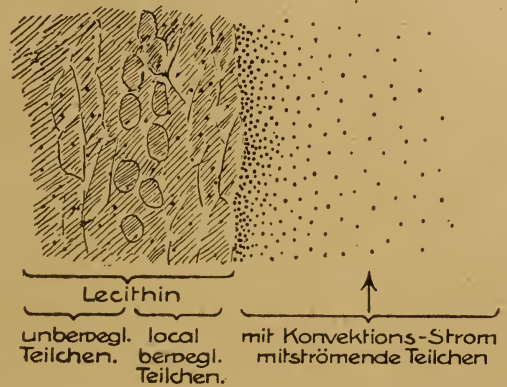


Fig. 3

Ueber eine Anzahl vorläufiger Versuche, welche mit Blutkörperchen, Brennereireinhefe und einem größeren Bazillus, dem Soor'schen Bazillus und Stoffen wie Oktylalkohol, Nonylsäure, m-Kresol, Thymol, Xylidin und Vuzin angestellt wurden, soll an anderer Stelle¹¹⁾ berichtet werden. Man konnte erkennen, ob und in welchem Maße die Submikronen von den Zellen adsorbiert wurden, wie die Submikronen in die Zellen eindringen und welche Formveränderungen und sonstige Veränderungen sie hervorbrachten. Hier erschließt sich für die Bakteriologie, Pharmakologie und Toxikologie sowie auch für die Befruchtungslehre ein weites und bedeutsames Feld.

Endlich sei noch auf gewisse Probleme hingewiesen, welche nach ganz anderer Richtung auf physikalisch-chemischen Gebiete liegen.

Die Tatsache, daß in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur, beispielsweise für Gemische von Phenol und Wasser

*) Vgl. auch W. Clayton, Koll.-Zeitschr. 28, 202 (1921).

¹⁰⁾ F. Czapek, H. Vernon u. E. Warburg, Vgl. darüber J. Traube, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 153, 276 (1913).

¹¹⁾ In der Biochem. Zeitschr.

Opaleszenzerscheinungen sich geltend machen, hat zu mancherlei Betrachtungen geführt¹²⁾.

Eine Deutung dieser Erscheinungen ist nunmehr gegeben. In gesättigten Lösungen sind beschränkt lösliche Stoffe in hohem Maße kolloid. Was wir beobachteten, ist daher nichts anderes als ein Lösungsvorgang von Submikronen von der einen Phase in die andere.

Man kann vielleicht noch einen Schritt weitergehen. Nach der Traube-de Heen'schen Theorie des kritischen Zustandes homogener Stoffe¹³⁾, welche in neuester Zeit Beachtung gefunden hat, sind die Opaleszenzerscheinungen und die abnormen Dichteunterschiede bei der kritischen Temperatur und oberhalb derselben darauf zurückzuführen, daß die kritische Temperatur ganz allgemein als eine Temperatur betrachtet wird, bei welcher zwei Molekelarten: Gasen und Fluidonen in jedem Verhältnis ineinander lösbar werden. Ob Gasen und Fluidonen als räumlich verschieden oder verschieden in bezug auf die Masse aufzufassen sind, soll hier nicht näher erörtert werden, aber man erkennt, daß jene durch mancherlei Tatsachen gestützten Annahmen von Traube-de Heen durch die Feststellungen dieser Arbeit eine neue Beleuchtung erhalten.

Zusammenfassung.

1. Versuche mit Hilfe des Tyndallkegels und des Ultramikroskops ergaben, daß sämtliche in Wasser schwer löslichen Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle, höhere Alkohole und Fettsäuren usw. wie auch anorganische und organische Salze, ferner andere Stoffe von beschränkter Löslichkeit, wie i-Amylalkohol, i-Buttersäure, Anilin, m-Kresol usw. in gesättigten und konzentrierteren Lösungen ganz oder teilweise kolloid gelöst sind.

Es scheint allgemein auch bei in Wasser leicht löslichen Stoffen, wie Chlornatrium usw., der Uebergang vom homogenen festen oder auch flüssigen in den Lösungszustand sich so zu vollziehen, daß vorübergehend in der gesättigten Lösung Submikronen gebildet werden. Auch für schwerlösliche Stoffe in anderen Lösungsmitteln als Wasser dürfte obiger Satz gültig sein. So weist Wasser im Benzol und Tetrachlorkohlenstoff eine kolloide Phase auf.

¹²⁾ Herr Wo. Ostwald schreibt uns, daß er und Konowaloff darauf hingewiesen hat, daß das Opaleszenzphänomen bei der kritischen Lösungstemperatur kolloiden Ursprungs sei.

¹³⁾ Vgl. u. a. J. Traube, Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 25, 1219 (1919), und Hein, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 385 (1914), Naturwissenschaften (Springer) 9, 52 (1921).

2. Die mangelnde Oberflächenaktivität von Kohlenwasserstoffen, Halogenalkylen usw. bei stalagmometrischen Untersuchungen ist auf den grobdispersen Zustand derselben zurückzuführen. Der Durchmesser eines größeren Submikrons ist von der Größenordnung 10^{-5} cm, während derjenige eines Einzelmoleküls von der Größenordnung 10^{-8} cm ist, die Oberflächen stehen daher im Verhältnis 10^{-10} zu 10^{-16} ccm. Derartige, nur submikronisch gelöste Stoffe geben daher trotz vorhandener Gibbspositivität nur einen größeren stalagmometrischen Ausschlag, wenn man dieselben in molekulardisperse Teilchen zertrümmert oder in dichteste Emulsionen verwandelt. Ersteres wurde erreicht bei Basen, wie Atropin und Fettsäuren, wie Nonylsäure; letzteres wurde auch bei indifferenten Narkotizis herbeigeführt.

Führen wir bei Traube's Narkosetheorie an Stelle der Oberflächenaktivität die Gibbspositivität ein, so können die erhobenen Widersprüche als beseitigt angesehen werden. Dasselbe gilt von der Deutung der Versuche von Czapek.

3. Es gelang auf ultramikroskopischem Wege zu zeigen, daß oberflächenaktive Stoffe sich an der Grenzfläche Oel-Wasser, sowie auch Luft-Wasser und Lezithin-Wasser entsprechend dem Prinzip von Gibbs stark anreichern. Das Konzentrationsgefälle wächst mit der Größe der Gibbspositivität.

Gibbsnegative Stoffe zeigen diese Anreicherung nicht, die Konzentration der Teilchen nahm in etlichen Fällen ab in der Nähe der Grenzfläche.

4. Schwerlösliche Stoffe der Benzolreihe, wie Xylidin, Kresol usw. sind besonders hochkolloid. Hierauf ist die starke Adsorptionsfähigkeit derartiger Stoffe an Kohle usw. zurückzuführen.

5. Kataphoretische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die kolloiden Teilchen von in Wasser gelösten Basen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin zu demselben Pole wandern wie die höheren Fettsäuren Kaprylsäure, Nonylsäure usw. und zwar zur Anode, während die kolloiden Teilchen von Chinolin zur Kathode wandern.

6. Der kolloide Zustand zahlreicher Gifte usw. ermöglichte es, experimentelle Untersuchungen anzustellen über die Adsorption derartiger Stoffe an Zelloberflächen von Blutkörperchen, Hefezellen, Bakterienzellen usw. sowie über die Aufnahme der Gifte im Innern der Zelle und die Art ihrer zellzerstörenden Wirkung.

7. Die Untersuchungen sind von Bedeutung für die Theorie des kritischen Lösungszustandes wie des kritischen Zustandes.

Ueber Flockung von Kolloiden durch Nichtleiter.

Von Paul Klein.

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

(Aus der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

Eine Anzahl von Einzelergebnissen über Flockungen durch indifferente Nichtleiter hat man, um dieselben mit der herrschenden Theorie in Einklang zu bringen, mehrfach auf die gleichzeitige Gegenwart von Elektrolyten zurückzuführen gesucht (s. w. u. H. Freundlich und P. Rona sowie O. Meyerhoff). Die im folgenden wiedergegebene Arbeit möge zeigen, bis zu welchem Grade dieser Schluß zulässig ist.

K. Spiro¹⁾ hat die Flockung von Eiweißstoffen durch Alkohole quantitativ verfolgt und gezeigt, daß Eiereiweiß durch z. B. zwei- bis vierprozentigen Amylalkohol geflockt werden kann. Moore und Roaf²⁾ zeigten u. a., daß auch Chloroform eine derartige Flockung verursacht. Ramsden³⁾ wies darauf hin, daß Chloroform, Aethyläther, i-Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff manche Kolloide fällen.

Batelli und Stern⁴⁾ stellten fest, daß Nukleoproteide durch eine größere Anzahl oberflächenaktiver Stoffe geflockt werden. Warburg und Wiesel⁵⁾ fanden, daß Hefepreßsaft durch verschiedene Anästhetika gefällt wird.

Endlich erwähnen Bechhold, Dede und Reiner⁶⁾ in einer allerdings nach Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichten Mitteilung, daß man Hämoglobin und Eiweißlösungen, ferner Suspensionen fester Stoffe, wie Ton usw. durch Schütteln mit Benzol flocken könne.

Bekannt sind ferner die Sensibilisationsversuche von Kruyt und Duin sowie Freundlich und Rona⁷⁾. Diese Autoren zeigten, daß bei Gegenwart oberflächenaktiver Nichtleiter in einem Sole von Eisenoxydhydrat Flockungen durch weitaus geringere Mengen von Elektrolyten herbeigeführt werden, als ohne deren Gegenwart. Die Elektrolyten werden durch die Nichtleiter „sensibilisiert“, nach der Meinung Freundlich's und Rona's dadurch, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch

die Nichtleiter vermindert wird⁸⁾. Freundlich und Rona sprachen nun die Ansicht aus, daß es sich bei den Versuchen von Batelli und Stern vermutlich auch nur um Sensibilisationen handle und O. Meyerhoff⁹⁾ ist geneigt, ganz allgemein anzunehmen, daß auch bei den Versuchen anderer Autoren es sich wohl nur um Sensibilisation gehandelt habe, da ja Eiweißlösungen im allgemeinen nicht als elektrolytfrei anzusehen sind.

In der Tat hat ja diese Ansicht eine gewisse Berechtigung, indessen die folgenden Versuchsreihen werden doch zeigen, daß ganz zweifellos auch Kolloide ohne Gegenwart von Elektrolyten durch indifferente Nichtleiter geflockt werden.

Herr Professor J. Traube, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, gab mir Kenntnis von gewissen Versuchsreihen, welche von ihm nicht veröffentlicht worden sind und welche sich auf die Flockung von Kohle und Schwefelsuspensionen durch oberflächenaktive Nichtleiter, wie i-Amylalkohol, tertiärer Amylalkohol, Heptylalkohol, Kaprylsäure, i-Amylazetat usw. beziehen. Professor Traube fand, daß eine Flockung dann eintrat, wenn die wässrige Lösung an Amylalkohol usw. gesättigt war. Amylalkohol und Butylalkohol wirkten flockend, dagegen nicht Propylalkohol und Aethylalkohol, weil diese Stoffe sich in jedem Verhältnis in Wasser lösten.

Versuche mit suspendierten Pulvern.

Nach dieser Richtung lagen schon eine Anzahl von Versuchen vor, namentlich von F. B. Hofmann¹⁰⁾. Die erwähnte Arbeit von Bechhold, Dede und Reiner erschien erst, nachdem meine Versuche bereits ausgeführt waren.

Es wurden von mir wässrige Suspensionen untersucht von Kalziumsulfat (Anhydrit), Bariumsulfat, Bleisulfat, Mangansuperoxyd, Quecksilberjodid, Schwefelblumen, kolloidem Schwefel,

¹⁾ K. Spiro, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4, 300 (1903).

²⁾ G. Moore u. H. E. Roaf, Proc. Roy. Soc. Lond. [B.] 77, 86 (1906).

³⁾ C. E. Ramsden, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 47.

⁴⁾ F. Batelli u. L. Stern, Biochem. Zeitschr. 52, 226 (1912).

⁵⁾ O. Warburg u. F. Wiesel, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 144, 465 (1912).

⁶⁾ H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, Koll.-Zeitschr. 28, 6 (1921).

⁷⁾ H. Freundlich u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 81, 87 (1917).

⁸⁾ Diese Theorie beruht auf einer entsprechenden Angabe von Wo. Ostwald, der u. a. auch eine eigene Beobachtung, nach welcher ein Silberhydrosol durch Sättigen mit Propylalkohol gefällt wird durch obigen Umstand erklärt (s. Grundriß d. Kolloidchem. I. Aufl. Dresden 1909, S. 471).

⁹⁾ O. Meyerhoff, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. 86, 325 (1918).

¹⁰⁾ F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 385 (1913); vgl. weitere Literatur bei H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, loc. cit.

Kupfer, Silber, Zink, Eisen und Kohle. Als zweckmäßig erwies es sich, die Flockungsmittel in Form der äthylalkoholischen Lösung einzuführen, da auf diesem Wege eine wesentlich feinere Verteilung herbeigeführt wurde als durch Schütteln. Als Flockungsmittel wurden verwandt: i-Amylalkohol, Heptylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Anilin, Diphenylamin. Kapronsäure, Heptylsäure, Kaprylsäure und Nonylsäure.

In Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen wurde festgestellt, daß in allen Fällen die festen Teilchen an der Außenfläche der Kügelchen des Flockungsmittels adsorbiert wurden. Die kleinen mit fester Substanz mehr oder weniger beladenen Kügelchen vereinten sich nun teilweise zu Flöckchen und Flocken und je nach ihrem spezifischen Gewichte stiegen dieselben an die Oberfläche empor oder sanken zu Boden oder hielten sich längere Zeit schwebend. Chloroformtröpfchen senkten sich zu Boden, Benzoltröpfchen, wenn nicht zu schwer beladen, begaben sich an die Oberfläche und bei passendem Mischungsverhältnis von Chloroform und Benzol konnte man die Tröpfchen beliebig lange Zeit schwebend erhalten. Wenn auch bei den Flotationsvorgängen bei der Erzgewinnung die Mengenverhältnisse andere sind, so haben diese Versuche doch auch nach dieser Richtung einiges Interesse.

Versuche mit einem Arsensulfidsol.

Das Sol, welches 9 Millimol Arsensulfid im Liter enthält, wurde nach Freundlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von arseniger Säure und nachherigem Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff hergestellt. Das Sol kann als elektrolytfrei angesehen werden.

Zu je 3 ccm dieses Sols wurde je 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung der oben genannten oberflächenaktiven Nichtleiter von verschiedener Konzentration zugegeben und es wurde festgestellt, daß stets dann, wenn die wässrige Lösung an dem Nichtleiter übersättigt war, eine irreversible Flockung von Arsensulfid eintrat. Hier handelt es sich um keine Sensibilisation. Versuche, durch Zusatz der Nichtleiter allein Flockung herbeizuführen, scheiterten. Dagegen trat bei Zusatz der alkoholischen Lösung dieser Stoffe augenblicklich eine Flockung ein. Bemerkenswert waren die Optima der Wirkungen für gewisse mittlere Kon-

zentrationen. Die anbei befindliche Photographie (Fig. 1) stellt eine Reihe von Versuchen dar,



Fig. 1

bei denen zu je 3 ccm Arsensulfidsol der Reihe nach je 1 ccm einer 10-, 16-, 20-, 25-, 30- bzw. 40 prozentigen äthylalkoholischen Lösung von i-Amylalkohol zugesetzt wurde. Das Flockungs- und Emulgierungsoptimum zeigt Röhre 3; es entspricht einer Konzentration von etwa 5 Proz. i-Amylalkohol auf die gesamte Flüssigkeitsmenge berechnet. Indessen die Flockung beginnt bereits in Röhre 2, in welcher die Konzentration von 4 Proz. einer etwa gesättigten i-Amylalkohollösung entspricht. Ähnliche Optima der Flockung wurden auch in anderen Fällen beobachtet. So war beispielsweise die Flockung bei Zusatz von 1 ccm einer einprozentigen Heptylsäure- bzw. Nonylsäurelösung zu 3 ccm des Arsensulfidsols weit stärker als bei Zusatz von 1 ccm einer zehnprozentigen Lösung. 1 ccm einer 25 prozentigen Anilininlösung zu 3 ccm Arsensulfidsol flockte stärker als die gleiche Menge einer 50 prozentigen Lösung usw. Mit allen den oben genannten oberflächenaktiven Stoffen wurden Flockungen beobachtet. Für die Ansammlung der Flocken am Boden oder an der Oberfläche des Gefäßes war auch hier naturgemäß das spezifische Gewicht entscheidend.

Versuche mit Albuminlösung.

3 ccm einer einprozentigen Eialbuminlösung (von Kahlbaum) wurden gleichfalls mit je 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung obiger oberflächenaktiver Stoffe in wechselnden Konzentrationen versetzt. Es wurde in allen Fällen, sobald die Lösungen übersättigt wurden, eine irreversible Flockung erzielt. Oberflächenaktive Stoffe, welche in jedem Verhältnis in

Wasser löslich sind, ergaben keine Flockung, wenn die Konzentrationen nicht allzu groß sind. Dieser Umstand allein zeigt schon, daß es sich hier nicht um einen Sensibilisierungsvorgang handelt.

Sehr bemerkenswert ist namentlich auch vom Standpunkte von Traube's Narkosetheorie aus die Irreversibilität der Eiweißflockung. Da die flockenden Narkotika sich an der Zellgrenzfläche konzentrieren, so führen sie hier irreversible Eiweißflockungen herbei, welche für die schädliche und unter Umständen tödliche Wirkung der Narkotika die hauptsächlichliche Ursache sein dürften.

Versuche mit elektronegativ geladenen Solen von Gold, Kieselsäure, Eisenhydroxyd und Quecksilbersulfid.

Es gelang mir, nahezu elektrolytfreie rote Goldsole, welche durch Einleiten von reinem Kohlenoxyd in eine verdünnte neutrale Lösung von Goldchlorid hergestellt wurden, mit äthylalkoholischen Lösungen von i-Amylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu flocken. Auch hierbei konnte besonders schön gezeigt werden, daß die Nichtleiter, allein zum Sol zugesetzt keine Flockung hervorzurufen vermögen. Bemerkenswert war das Verhalten eines mit Natriumsulfat in blau umgeschlagenen Goldsoles. Dieses schied sich bereits auf Zusatz der Nichtleiter selbst aus¹¹⁾.

Ebenso gelang es mir, ein einprozentiges Kieselsäuresol (v. Heyden) zu flocken sowie ein aus Eisenchlorid und Natronlauge nach F. Powis hergestelltes elektronegativ geladenes Sol von Eisenhydroxyd, wie auch ein durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchlorid erhaltenes Quecksilbersulfidol.

Versuche mit elektropositiv geladenem Sol von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd.

Die nach Graham's Methode hergestellten Sole (Eisenhydroxyd 0,55 prozentig und Aluminiumhydroxyd einprozentig) verdankt Herr Professor Traube der Firma Heyden.

Es gelang nicht, im Gegensatz zu den elektronegativ geladenen Solen, diese elektropositiv geladenen Sole zu flocken.

Theoretische Betrachtungen.

Aus obigen Versuchen gehen drei für die theoretische Auswertung dieser Vorgänge wichtige Tatsachen hervor: erstens, daß die Flockung durch Nichtleiter nur bei elektronegativen Solen gelingt, bei den positiven dagegen nicht; zweitens, daß die Flockung nur dann erfolgt, wenn der Sättigungspunkt der Lösung an Flockungsmittel überschritten ist und drittens, daß dieselbe nur durch alkoholische Lösungen dieser Substanzen bewirkt wirkt. Setzt man die Nichtleiter allein zu den Kolloiden, so erfolgt auch bei heftigstem Schütteln keine oder nur eine geringe Flockung. Dagegen sind bei Suspensionen und auch beim blauen Goldsol — also auch bei gröber dispersen Systemen — die Nichtleiter selbst wirksam.

Auf Grund dieser Tatsachen kann folgende Erklärung gegeben werden:

Die Nichtelektrolytflockung der hochdispersen Kolloide erfolgt in zwei Phasen. Die erste Phase besteht aus einer Dispersitätsgradverminderung und die zweite aus einer Adsorption der nunmehr erhaltenen größeren Teilchen an den Grenzflächen der ausgeschiedenen Kügelchen des Fällungsmittels.

Aus der vorhergehenden Arbeit von Traube und Klein geht nun hervor, daß alle die hier angewandten Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen, wie selbst von i-Amylalkohol, Anilin usw., in der Nähe ihres Sättigungspunktes eine erhebliche Anzahl von Submikronen enthalten. Wird nun der Sättigungspunkt überschritten, indem dem Hydrosol eine große Menge des Flockungsmittels in alkoholischer Lösung zugesetzt wird, so hinterbleibt dasselbe nach der Auflösung des Alkohols in Wasser in einer hochdispersen, jedoch recht labilen Form. In diesem Zeitpunkt besteht demnach ein sehr unbeständiges Gemisch des zu flockenden Kolloids und des hochdispersen Flockungsmittels. Es liegt daher nahe, die genannte erste Phase auf eine gegenseitige Flockung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide zurückzuführen.

Diese Auffassungsweise enthält eine Schwierigkeit. Sie erklärt nur die Flockung durch Nichtleiter, nicht die phänomenologisch ebenso erfolgende Flockung durch schwer lösliche oberflächenaktive Säuren und Basen; deren kolloide Lösungen haben nämlich, wie aus der erwähnten Arbeit von Traube und Klein hervorgeht, negative Ladung. Diese Schwierigkeit kann vielleicht vermieden werden, wenn wir bedenken, daß die gesättigten Lösungen der ge-

¹¹⁾ Siehe auch Zsigmondy, Kolloidchemie 2. Aufl. (Leipzig 1918), 136.

nannten Säuren und Basen nur zum Teil kolloid sind, teilweise sind sie jedoch molekular-dispers und dementsprechend auch ionisiert. Wir hätten also in diesen Fällen als erste Phase statt mit einer gegenseitigen Flockung von Kolloiden mit einer gewöhnlichen Elektrolytflockung zu tun.

Zusammenfassung.

1. Oberflächenaktive Nichtleiter sind auch ohne Mitwirkung von Elektrolyten befähigt, Flockungen von Suspensionen wie negativ geladenen Kolloiden (Suspensoiden und Emulsoiden) herbeizuführen. Nach früheren Versuchen von Traube werden Suspensionen von Kohle, Schwefel usw. durch oberflächenaktive Stoffe geflockt, sobald die wässrige Lösung an diesem Stoffe gesättigt ist. Für Sole elektropositiv geladener Kolloide, wie Arsensulfid, Eiweiß, Gold, Kieselsäure und Quecksilbersulfid gilt dasselbe. Die Flockung erfolgt indessen nur dann, wenn der oberflächenaktive Stoff im Zustande feinsten Verteilung zweckmäßig in Form äthylalkoholischer Lösung zugefügt wird. Elektropositiv geladene Sole, wie Eisenoxydhydrat und Aluminiumoxydhydrat werden nicht geflockt.

2. Die Flockung einer Eiweißlösung durch Narkotika ist zum mindesten solange irreversibel, als das Narkotikum am Eiweiß adsorbiert ist. Diese Tatsache dürfte für die schädlichen und tödlichen Wirkungen der Narkotika bedeutungsvoll sein.

3. Die Flockung durch beschränkt lösliche oberflächenaktive Nichtleiter erfolgt vermutlich in zwei Phasen. Die erste Phase besteht aus einer Dispersitätsgradverminderung durch gegenseitige Flockung zweier Kolloide; die zweite aus der Adsorption der nunmehr gebildeten

größeren Teilchen an den Grenzflächen der ausgeschiedenen Tröpfchen des Nichtleiters. Diese Auffassung erfordert eine positive Ladung für die primär gebildeten Kolloide der Nichtleiter.

Anmerkung von J. Traube. Ich halte die Hypothese von Herrn Klein für sehr beachtenswert. Vielleicht darf ich aber meinerseits noch darauf aufmerksam machen, daß für oberflächenaktive Stoffe, wie beispielsweise i-Amylalkohol, die Oberflächenspannung der gesättigten wässrigen Lösung gegen Luft sehr angenähert gleich ist der Oberflächenspannung des i-Amylalkohols als solchem. Angenommen nun, es handle sich um eine Kohlesuspension, so wird an der Oberfläche der Kohle eine Schicht Amylalkohols oder eine hochprozentige wässrige Lösung desselben adsorbiert. Solange nun die Kohle in einer verdünnten i-Amylalkohollösung suspendiert ist, besteht eine Grenzflächenspannung zwischen der adsorbierten Schicht und dem Dispersionsmittel. Diese Grenzflächenspannung wird aber gleich oder nahezu gleich 0 im Falle der Sättigung der Lösung. In diesem Augenblick erfolgt die Flockung. Sollte nicht ein Zusammenhang bestehen können zwischen jenen beiden Faktoren? Man hätte dann anzunehmen, daß durch den Wegfall der Grenzflächenspannung die die Kohleteilchen trennende Kraft verschwindet, und es wäre eine gewisse Analogie hergestellt zu den Vorgängen in der isoelektrischen Zone, nur daß hier an Stelle der elektrischen Ladungen die Oberflächenspannungen zu setzen wären.

Ich möchte hier nur das Problem von einem anderen hypothetischen Standpunkte aus beleuchten, ohne gegen die mir recht sympathische Hypothese des Herrn Klein Stellung zu nehmen.

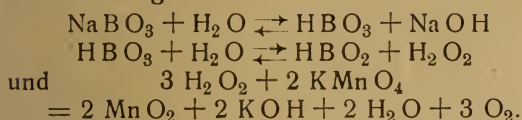
Ein Beitrag zur Katalyse des Wasserstoffperoxydes durch kolloides MnO_2 .

Von A. Lottermoser und R. Lehmann. (Eingegangen am 12. August 1921.)

Gelegentlich eines Gutachtens über Sauerstoffbäder hat der eine von uns (Lottermoser) eine starke Abhängigkeit des Verlaufes der Wasserstoffperoxydkatalyse von der Art der in natürlichem Wasser gelösten Elektrolyten beobachtet, so daß der Wunsch entstand, diese Beeinflussung genauer zu studieren. Es

handelte sich bei dem erwähnten Gutachten um einen Zusatz von Perborat und Kaliumpermanganat zum Badewasser in solchen Mengen, daß in der Badezeit von ca. 30 Minuten aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt wurde. Derselbe bleibt aber in übersättigter Lösung und entwickelt sich an der Haut des Badenden in

feinen Bläschen, welche offenbar die erstrebte Wirkung des Bades ausüben. Die Reaktion dabei ist folgende:



Der Katalysator ist das durch Umsetzung zwischen Perborat bzw. Wasserstoffperoxyd und Permanganat entstehende kolloide Mangan-dioxyd, welches schon in sehr geringer Menge, aber nur in alkalischer Lösung das überschüssige Perborat bzw. H_2O_2 vollkommen zersetzt. Die Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch kolloides Mangan-dioxyd ist schon einmal eingehend von Marck¹⁾ im Bredig'schen Laboratorium untersucht worden; er hat aber weiter nur die Wirkung einiger Katalysatorgifte geprüft, während die Neutralsalzwirkung nicht mit herangezogen worden war. Auch hat er als Alkali nur Natronlauge verwendet. Wir machten es uns deshalb zur Aufgabe, auch andere Alkalien und die Erdalkalien heranzuziehen und die Beeinflussung der Katalyse durch Neutralsalze zu studieren.

Versuchs-anordnung.

Die Versuchsanordnung war ungefähr die gleiche, welche auch Marck angewendet hatte. In einem Thermostaten, der möglichst genau auf 30° C gehalten wurde, wurde ein Halbliter-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, mit HCl ausgewaschen und sorgfältig ausgedämpft, mit Leitfähigkeitswasser gefüllt eingehängt und in diesen die Reagenzien der Reihe nach eingebracht, dann der Anfangstiter und in bestimmten Zeitintervallen der Fortschritt der Reaktion gemessen. Es wurde reines (vorher auf Reinheit geprüftes) Perhydrol von Merck, kohlenstoffsaurefreies Alkali und reinstes Permanganat verwendet. Bei den Vorversuchen zeigte es sich zunächst, daß die Katalyse äußerst empfindlich gegen oft spurenweise Verunreinigungen des Wassers ist. Oelspuren z. B. in demselben riefen eine ausgesprochene Beschleunigung der Katalyse hervor, dieselben wurden deshalb sorgfältig vermieden. Da aber trotzdem noch oft unkontrollierbare Beeinflussungen, die geradezu als Tageseinflüsse bezeichnet werden müssen, zu bemerken waren, wurde zur Erreichung vergleichbarer Werte an einem

Tage stets eine ganze Versuchsreihe mit einem Versuche ohne Elektrolytzusatz angesetzt.

Von Marck ist bereits festgestellt worden, daß bei Abwesenheit von Alkali so gut wie keine Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch kolloides Mangan-dioxyd eintritt, daß vielmehr dieses sich im H_2O_2 zu einer farblosen Lösung auflöst. Erst mit steigender Natronlaugekonzentration kommt die Katalyse in Gang, um bis zu einem Maximum bei einer Konzentration des NaOH von $\frac{1}{1200}$ molar anzusteigen und dann wieder abzufallen, so daß also auch hier ein Optimum der Alkaliwirkung wie bei den Wasserstoffperoxydkatalysen durch Metallhydrosole besteht. Ehe aber auf diese auch von uns nachgeprüften Verhältnisse näher eingegangen werden kann, müssen noch einige Versuchsbedingungen besprochen werden.

Es sollte zunächst gleichgültig sein, in welcher Reihenfolge die Reagenzien H_2O_2 , KMnO_4 und Alkali dem Wasser zugesetzt werden. Das Experiment hat aber gezeigt, daß das keineswegs der Fall ist. Die Katalyse verläuft am schnellsten 1. wenn die Reihenfolge H_2O_2 , Alkali, KMnO_4 eingehalten wird, langsamer 2. bei der Reihenfolge KMnO_4 , Alkali, H_2O_2 und am langsamsten 3. wenn man zum H_2O_2 zuerst KMnO_4 dann das Alkali zusetzt. Nachfolgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse, die stets Mittelwerte aus mehreren Einzelversuchen darstellen.

| Zeit in Minuten | I | | II | | III | |
|-----------------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| | Proz. zersetztes H_2O_2 | K. 0,4343 | Proz. zersetztes H_2O_2 | K. 0,4343 | Proz. zersetztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
| 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — |
| 2 | 12,9 | 0,0300 | — | — | — | — |
| 5 | 25,6 | 0,0257 | 16,2 | 0,0156 | 13,7 | 0,0128 |
| 10 | 47,8 | 0,0282 | — | — | — | — |
| 15 | 64,0 | 0,0290 | 44,3 | 0,0170 | 32,2 | 0,0113 |
| 20 | 78,1 | 0,0330 | — | — | — | — |
| 30 | 93,6 | 0,0399 | 76,4 | 0,0209 | 55,5 | 0,0116 |
| 45 | 99,1 | 0,0455 | 94,2 | 0,0277 | 73,8 | 0,0129 |
| 60 | — | — | 98,8 | 0,0322 | 84,4 | 0,0135 |

Die Konzentrationen der Bestandteile waren dabei in allen Fällen H_2O_2 0,006, NaOH 0,00083 und MnO_2 (bzw. KMnO_4) 0,000016 molar.

Worin diese Unterschiede begründet sind, ist nicht zu beweisen, wir vermuten aber, daß die verschieden große Oberfläche des entstehenden Katalysatorkolloids die Ursache ist. Wir wählten daraufhin immer die Reihenfolge III, bei der am leichtesten reproduzierbare Werte erhalten werden, offenbar deshalb, weil hier

¹⁾ A. Marck, Diss. (Heidelberg 1907); G. Bredig u. A. Marck, Gedenkboek van Bemmelen, 342—355.

zuerst das Mangansalz der Wasserstoffperoxydsäure entsteht, das erst durch den Alkalizusatz in MnO_2 von stets gleicher Gesamtoberfläche zersetzt wird. Diese Ansicht findet auch darin ihre Bestätigung, daß derselbe Reaktionsverlauf zu beobachten ist, gleichgültig, ob der Katalysator als KMnO_4 oder als fertig gebildetes Kolloid zugesetzt wird. Ferner ist hier auch K am konstantesten; bei den anderen Reihen I und II zeigt die Konstante einen viel bedeutenderen Anstieg. Gegen Reihe II spricht auch noch der Umstand, daß es nicht gleichgültig ist, in welcher Konzentration KMnO_4 als letzte Komponente zugesetzt wird, auch wenn die Endkonzentration an Mn immer die gleiche bleibt. Je verdünntere Permanganatlösung Verwendung findet, um so langsamer verläuft die Katalyse, wenn auch die Unterschiede nicht bedeutend sind. Man sollte aber eher den umgekehrten Einfluß erwarten; denn man sollte annehmen, daß mit steigender Verdünnung des zugesetzten KMnO_4 auch die Gesamtoberfläche des entstehenden Mangandioxydkolloides und damit die katalytische Wirksamkeit zunimmt. Die Versuchsanordnung war in der Folge immer die nachstehende: Herstellung der verdünnten H_2O_2 -Lösung eventl. unter gleichzeitigem Elektrolytzusatz, Erwärmung auf 30°C , Feststellung des Anfangstiters, Zugabe von KMnO_4 in $n/500$ Konzentration und endlich Zusatz des Alkali. Aenderung der Alkalikonzentration und der Konzentration an H_2O_2 durch Umsetzung zwischen KMnO_4 und H_2O_2 können beide, da sie innerhalb der Versuchsfehler fallen (höchstens 2‰), vernachlässigt werden. Was die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten betrifft, so wurde mit Bredig angenommen, daß die Katalyse des H_2O_2 eine Reaktion erster Ordnung ist und demnach die

$$\text{Gleichung } K \cdot 0,4343 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \text{ zugrunde}$$

zu legen ist. Aus den auf Seite 251 angeführten Vorversuchen ist bereits zu ersehen (und auch Bredig und Marck haben darauf hingewiesen), daß diese Annahme nicht streng richtig ist, da K im Verlaufe der Katalyse stets ansteigt; alle ferner angeführten Versuche werden dies bestätigen.

Aufsuchung des Optimums der Alkaliwirkung.

Wie bereits erwähnt, hat Marck ein Optimum der Alkaliwirkung bei einer Konzentration von $1/1200 = 0,00083$ mol. NaOH gefunden.

Eine Nachprüfung hat dieses Optimum bestätigt. H_2O_2 0,012 mol., MnO_2 bzw. KMnO_4 0,000016 molar.

| Konzentration des NaOH | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | $K \cdot 0,4343$ |
|---------------------------------|-----------------|---|------------------|
| 0,00008 n | 4 | 57,3 | 0,0924 |
| | 6 | 78,4 | 0,1110 |
| | 10 | 96,1 | 0,1410 |
| | 15 | 99,6 | 0,1600 |
| 0,000303 n | 2 | 40,7 | 0,1130 |
| | 4 | 73,8 | 0,1450 |
| | 6 | 94,8 | 0,2140 |
| | 10 | 99,2 | 0,2620 |
| 0,0008 n | 2 | 46,7 | 0,1370 |
| | 4 | 75,2 | 0,1510 |
| | 6 | 98,0 | 0,2830 |
| 0,00167 n | 2 | 27,7 | 0,0704 |
| | 4 | 39,5 | 0,0546 |
| | 6 | 50,6 | 0,0510 |
| | 10 | 83,0 | 0,0858 |
| | 15 | 93,1 | 0,0909 |
| | 20 | 99,5 | 0,1150 |

Das Optimum liegt also bei 0,0008 n Natronlauge.

Die Aufsuchung des Optimums für Kalilauge ergab folgende Werte: H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar.

| Konzentration des KOH | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | $K \cdot 0,4343$ |
|--------------------------------|-----------------|---|------------------|
| 0,00048 n | 5 | 5,9 | 0,0053 |
| | 15 | 18,2 | 0,0059 |
| | 30 | 35,1 | 0,0063 |
| | 45 | 51,2 | 0,0069 |
| | 60 | 64,6 | 0,0075 |
| 0,000833 n | 5 | 6,8 | 0,0061 |
| | 15 | 19,2 | 0,0062 |
| | 30 | 36,5 | 0,0066 |
| | 45 | 51,8 | 0,0070 |
| | 60 | 65,1 | 0,0076 |
| 0,0012 n | 5 | 8,6 | 0,0078 |
| | 15 | 20,4 | 0,0067 |
| | 30 | 37,0 | 0,0067 |
| | 45 | 52,0 | 0,0071 |
| | 60 | 65,2 | 0,0076 |
| 0,00158 n | 5 | 9,8 | 0,0089 |
| | 15 | 20,3 | 0,0066 |
| | 30 | 35,4 | 0,0062 |
| | 45 | 49,8 | 0,0065 |
| | 60 | 63,5 | 0,0073 |

Die Katalyse ist somit nur äußerst wenig abhängig von der Konzentration der Kalilauge, ein sehr wenig ausgeprägtes Maximum liegt bei 0,0012 n KOH . Die Konstante K steigt im Verlaufe der Katalyse nur wenig an.

Für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ergaben sich folgende Werte:
 H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar.

| Konzentration des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|--|-----------------|---|------------|
| 0,00018 n | 5 | 11,3 | 0,0104 |
| | 20 | 25,1 | 0,0063 |
| | 50 | 46,2 | 0,0054 |
| | 80 | 62,6 | 0,0053 |
| | 110 | 78,1 | 0,0060 |
| 0,00036 n | 5 | 15,4 | 0,0145 |
| | 20 | 29,7 | 0,0077 |
| | 50 | 50,7 | 0,0061 |
| | 80 | 67,4 | 0,0061 |
| | 110 | 80,4 | 0,0064 |
| 0,00072 n | 5 | 12,9 | 0,0120 |
| | 20 | 26,1 | 0,0066 |
| | 50 | 45,6 | 0,0053 |
| | 80 | 63,0 | 0,0054 |
| | 110 | 75,9 | 0,0056 |
| 0,0009 n | 5 | 10,8 | 0,0099 |
| | 20 | 21,8 | 0,0053 |
| | 50 | 40,4 | 0,0045 |
| | 80 | 55,5 | 0,0045 |
| | 110 | 69,3 | 0,0045 |

K ist hier recht konstant, das Maximum ist recht wenig ausgeprägt bei 0,00036 normal. Da ein Versuch mit 0,00054 n $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verunglückt war, wurde, weil vielleicht das Maximum gerade zwischen 0,00036 und 0,00072 n liegen konnte, noch eine Versuchsreihe mit 0,006 molar H_2O_2 und KMnO_4 = 0,000016 molar ausgeführt.

| Konzentration des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|--|-----------------|---|------------|
| 0,00018 n | 5 | 38,9 | 0,0430 |
| | 15 | 77,5 | 0,0432 |
| | 30 | 97,3 | 0,0523 |
| 0,00036 n | 5 | 44,7 | 0,0515 |
| | 15 | 83,1 | 0,0515 |
| | 30 | 98,5 | 0,0608 |
| 0,00054 n | 5 | 45,0 | 0,0519 |
| | 15 | 87,1 | 0,0593 |
| | 30 | 99,4 | 0,0745 |
| 0,00072 n | 5 | 42,9 | 0,0487 |
| | 15 | 86,2 | 0,0573 |
| | 30 | 99,3 | 0,0716 |
| 0,0009 n | 5 | 35,5 | 0,0381 |
| | 15 | 69,0 | 0,0339 |
| | 30 | 98,9 | 0,0653 |

Zeichnet man die Werte für die mit 0,000008 mol KMnO_4 nach 80 Minuten zersetzten Prozent H_2O_2 und die für die mit 0,000016 mol KMnO_4 nach 15 Minuten zersetzten Prozent H_2O_2 in Abhängigkeit von der Konzentration des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so ergeben sich folgende Kurven, aus denen hervorgeht, daß das Maximum für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zwischen 0,00036 und 0,00072 n, also etwa bei 0,00054 n liegt.

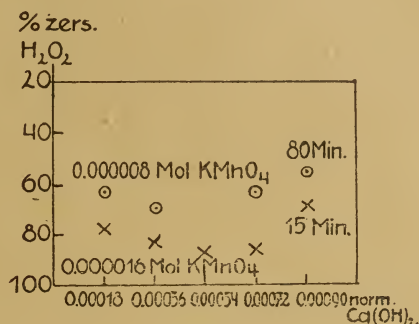


Fig. 1

Die Untersuchungen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zeitigten folgende Werte: H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar.

| Konzentration des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|--|-----------------|---|------------|
| 0,000833 n | 5 | 11,8 | 0,0111 |
| | 15 | 43,0 | 0,0160 |
| | 30 | 88,1 | 0,0304 |
| | 36 | 99,0 | 0,0545 |
| 0,00046 n | 5 | 11,8 | 0,0111 |
| | 15 | 47,0 | 0,0184 |
| | 30 | 89,8 | 0,0330 |
| | 35 | 96,6 | 0,0420 |
| 0,000234 n | 5 | 13,1 | 0,0122 |
| | 15 | 39,9 | 0,0147 |
| | 30 | 72,8 | 0,0188 |
| | 45 | 89,8 | 0,0221 |
| | 60 | 98,1 | 0,0287 |

Das Maximum für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ liegt hiernach bei 0,00046 n. Um endlich einen Vergleich der Wirkung der verschiedenen Alkalien und Erdalkalien zu erhalten, wurden noch Versuche an einem Tage mit äquivalenten Konzentrationen angestellt. H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar.

| Konzentration | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|-------------------------|-----------------|---------------------------|------------|
| NaOH 0,00083 n | 5 | 6,2 | 0,0056 |
| | 15 | 17,7 | 0,0056 |
| | 30 | 34,7 | 0,0062 |
| | 45 | 49,3 | 0,0066 |
| | 60 | 62,7 | 0,0071 |
| KOH 0,00083 n | 5 | 6,0 | 0,0054 |
| | 15 | 17,3 | 0,0055 |
| | 30 | 33,8 | 0,0060 |
| | 45 | 48,2 | 0,0063 |
| | 60 | 61,1 | 0,0068 |
| $Ca(OH)_2$ 0,00083 n | 5 | 7,5 | 0,0068 |
| | 15 | 20,2 | 0,0067 |
| | 30 | 37,6 | 0,0068 |
| | 45 | 54,1 | 0,0075 |
| | 60 | 69,9 | 0,0087 |
| $Ba(OH)_2$ 0,00083 n | 5 | 12,0 | 0,0111 |
| | 15 | 42,6 | 0,0160 |
| | 30 | 87,8 | 0,0304 |
| | 36 | 99,0 | 0,0545 |

Besonders anschaulich wird der Vergleich durch Eintragen der gefundenen Werte in ein Koordinatensystem. Es ergibt sich so Fig. 2.

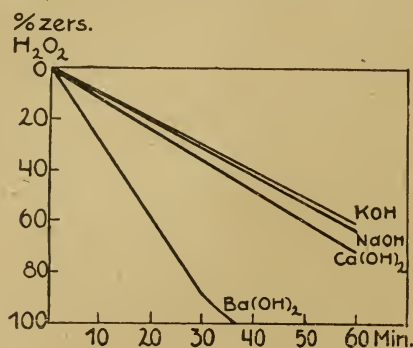


Fig. 2

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Alkalien und Erdalkalien in folgender Reihenfolge einzuordnen sind, wenn man sie nach ihrer Maximalkonzentration aufträgt: KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$. Das ist aber nichts anderes als die lyotrope Reihe der bei der Reaktion anwesenden Kationen, die wir später bei der Beeinflussung der Katalyse durch Neutralsalze wiederfinden werden.

Es erhebt sich nun die Frage, warum die für eine monomolekulare Reaktion berechnete Konstante stets ansteigt. Bredig und Calvert suchen hierfür eine Erklärung in der Bildung eines allerdings stark hydrolytisch gespaltenen Alkalisalzes des Wasserstoffperoxydes. Durch die Salzbildung wird die Hydroxylionenkonzentration des Alkali vermindert, sie muß aber im Verlaufe der Katalyse, also des Ver-

schwindens des Wasserstoffperoxydes, wieder ansteigen. Durch das Ansteigen der Hydroxylionenkonzentration im Verlaufe der Katalyse könnte aber nur dann eine Begünstigung der letzteren und damit ein Ansteigen der Konstanten eintreten, wenn die Anfangshydroxylionenkonzentration eine solche ist, daß sie unter dem Maximum der Alkaliwirkung läge; denn dann würde mit steigendem Zerfalle des Wasserstoffperoxydes die Konzentration des freien Alkali dem Optimum näher rücken. Liegt die Anfangshydroxylionenkonzentration aber im Optimum oder über demselben, so müßte mit wachsendem Zerfalle des H_2O_2 die Konstante fallen, weil dann die Konzentration des freien Alkali immer weiter über das Optimum hinauswächst. Unsere Versuche haben aber in allen Fällen ein Ansteigen der Konstanten ergeben.

Beeinflussung der Katalyse durch Elektrolyte.

Die Untersuchungen über den Elektrolyteinfluß erstreckten sich zunächst auf solche Salze, deren Zusatz eine Verminderung der Hydroxylionenkonzentration der Lösung und damit eine starke Hemmung der Katalyse voraussehen ließ. Als Beispiele wurden Magnesiumsulfat und Chlorammonium gewählt. H_2O_2 0,006 molar, $KMnO_4$ 0,000008 molar, NaOH 0,0008 molar.

| Konzentration des Elektrolyten | Zeit in Minuten | Proz. zersetztes H_2O_2 | | K . 0,4343 | |
|--------------------------------|-----------------|---------------------------|------|-------------|--------|
| $MgSO_4$ 0,0162 n | | I | II | Nullversuch | |
| | 5 | 1,6 | 2,0 | 13,1 | 0,0014 |
| | 15 | 2,5 | 2,9 | 33,3 | 0,0007 |
| | 45 | 5,5 | 5,9 | 78,3 | 0,0003 |
| | 60 | 6,5 | 7,6 | 90,0 | 0,0004 |
| | 1260 | 77,9 | 78,1 | | 0,0005 |
| NH_4Cl 0,0171 n | | | | Nullversuch | |
| | 5 | 1,5 | | 13,1 | 0,0013 |
| | 15 | 2,5 | | 33,3 | 0,0007 |
| | 30 | 4,3 | | 59,6 | 0,0006 |
| | 45 | 7,0 | | 78,3 | 0,0007 |
| | 60 | 9,8 | | 90,0 | 0,0007 |
| NH_4Cl 0,0342 n | | | | Nullversuch | |
| | 5 | 2,1 | | 13,1 | 0,0019 |
| | 15 | 2,7 | | 33,3 | 0,0008 |
| | 30 | 4,3 | | 59,6 | 0,0006 |
| | 45 | 6,7 | | 78,3 | 0,0007 |
| | 60 | 9,2 | | 90,0 | 0,0007 |

Die Zusätze von Magnesiumsulfat und Chlorammonium hatten also den erwarteten Einfluß auf die Katalyse. Es ist deshalb auch klar,

daß ein Wasser mit Magnesiahärtigkeit die Katalyse des H_2O_2 im Bade so verlangsamen kann, daß das Bad überhaupt kaum als Sauerstoffbad mehr bezeichnet werden dürfte.

Nunmehr setzten wir Salze zu, die nicht ohne weiteres eine Aenderung der Hydroxylionenkonzentration der Lösung zur Folge haben konnten. Vor allen Dingen kamen hier die Alkalisalze und dann die Erdalkalisalze in Betracht. Für jedes Salz wurde eine Reihe von Konzentrationen verwendet und die Reihe mit einem Nullversuche ohne Salzzusatz an einem Tage durchgeführt, um möglichst vergleichbare Werte zu erhalten und Tageseinflüsse auszuschalten.

Die Salze wurden von vornherein dem Wasser zugesetzt, dann kam das H_2O_2 , worauf die Gehaltsbestimmung des H_2O_2 erfolgte, dann wurden KMnO_4 und endlich NaOH zugegeben; es war also auch hier die gleiche Reihenfolge eingehalten worden.

1. NaCl.

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 molar.

| Konzentration an NaCl | Zeit in Minuten | Proz. zer-setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|--|---------------------------|--|--|
| $\frac{1}{\infty}$ normal (Nullversuch) | 5 15 30 45 60 | 8,5 19,5 33,6 47,9 58,2 | 0,0077 0,0063 0,0059 0,0060 0,0063 |
| 0,00427 n | 5 15 30 45 60 | 8,5 19,3 32,0 47,9 58,3 | 0,0077 0,0062 0,0059 0,0061 0,0063 |
| 0,00855 n | 5 15 30 45 60 | 8,3 19,1 31,9 47,4 57,7 | 0,0075 0,0060 0,0060 0,0060 0,0062 |
| 0,0171 n | 5 15 30 45 60 | 8,0 19,0 31,6 45,8 56,9 | 0,0072 0,0060 0,0058 0,0059 0,0061 |
| 0,0342 n | 5 15 30 45 60 | 7,7 18,6 31,1 45,1 55,1 | 0,0071 0,0060 0,0058 0,0058 0,0060 |
| 0,0513 n | 5 15 30 45 60 | 8,1 17,8 31,0 42,9 52,2 | 0,0074 0,0054 0,0054 0,0054 0,0055 |

2. Na_2SO_4 .

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 molar.

| Konzentration an Na_2SO_4 | Zeit in Minuten | Proz. zer-setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|--|---------------------------|--|--|
| $\frac{1}{\infty}$ normal (Nullversuch) | 5 15 30 45 60 | 8,7 20,9 38,2 53,4 65,9 | 0,0079 0,0068 0,0073 0,0074 0,0078 |
| 0,00427 n | 5 15 30 45 60 | 8,5 21,4 37,9 52,2 64,7 | 0,0077 0,0069 0,0069 0,0071 0,0075 |
| 0,00855 n | 5 15 30 45 60 | 8,2 19,7 36,1 50,4 62,8 | 0,0074 0,0064 0,0065 0,0068 0,0072 |
| 0,0171 n | 5 15 30 45 60 | 8,0 19,5 35,5 49,2 60,7 | 0,0072 0,0063 0,0063 0,0065 0,0068 |
| 0,0342 n | 5 15 30 45 60 | 6,8 17,7 31,4 44,0 55,4 | 0,0061 0,0056 0,0055 0,0056 0,0058 |
| 0,0513 n | 5 15 30 45 60 | 6,5 17,5 31,3 43,7 54,8 | 0,0058 0,0056 0,0055 0,0055 0,0058 |

Aus den Tabellen geht hervor, daß die Alkalisalze praktisch linear mit zunehmender Konzentration im untersuchten Bereiche hemmend auf die Wasserstoffperoxydkatalyse des kolloiden Mangandioxyds einwirken. Eine Ausnahme scheint nur das LiCl zu machen, dessen Einflußkurve schwach konkav zur Konzentrationsachse verläuft. (Siehe Fig. 4.) Die Konstante K hat gegen Ende der Reaktion nur einen geringen Gang nach oben aufzuweisen; im allgemeinen wird mit steigendem Zusatz des Salzes die Konstanz besser.

Ordnet man die Salze einmal nach gleichen Kationen, dann nach gleichen Anionen, so zeigt sich folgendes. In der Beeinflussung der Katalyse ist bei NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 nur ein so kleiner Unterschied zu bemerken, daß man nicht berechtigt ist, einen Schluß auf die Reihenfolge der Anionen zu ziehen. (Fig. 3.) Was dagegen den Einfluß der Kationen betrifft,

3. NaNO_3 .

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 molar.

| Konzentration an NaNO_3 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|--|--------------------|--|-----------|
| $\frac{1}{\infty}$ normal (Nullversuch) | 5 | 8,7 | 0,0079 |
| | 15 | 20,7 | 0,0067 |
| | 30 | 36,6 | 0,0065 |
| | 45 | 52,1 | 0,0073 |
| | 60 | 65,7 | 0,0075 |
| 0,00427 n | 5 | 8,6 | 0,0078 |
| | 15 | 20,7 | 0,0067 |
| | 30 | 37,7 | 0,0068 |
| | 45 | 52,3 | 0,0071 |
| | 60 | 64,6 | 0,0075 |
| 0,00855 n | 5 | 8,7 | 0,0078 |
| | 15 | 20,5 | 0,0066 |
| | 30 | 37,0 | 0,0067 |
| | 45 | 51,5 | 0,0070 |
| | 60 | 63,4 | 0,0072 |
| 0,0171 n | 5 | 6,5 | 0,0070 |
| | 15 | 20,2 | 0,0066 |
| | 30 | 36,3 | 0,0065 |
| | 45 | 50,8 | 0,0068 |
| | 60 | 62,2 | 0,0070 |
| 0,0342 n | 5 | 8,0 | 0,0075 |
| | 15 | 19,1 | 0,0061 |
| | 30 | 34,0 | 0,0060 |
| | 45 | 47,3 | 0,0062 |
| | 60 | 58,7 | 0,0064 |
| 0,0513 n | 5 | 7,2 | 0,0065 |
| | 15 | 18,2 | 0,0058 |
| | 30 | 31,6 | 0,0058 |
| | 45 | 44,5 | 0,0057 |
| | 60 | 56,2 | 0,0060 |

%zers.

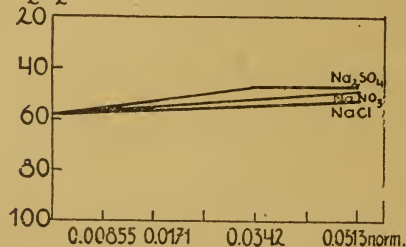
 H_2O_2 Umsatz nach 60 Min.

Fig. 3

%zers.

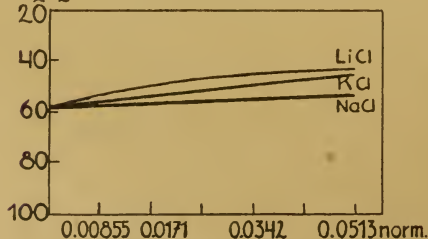
 H_2O_2 Umsatz nach 60 Min.

Fig. 4

4. KCl .

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 molar.

| Konzentration an KCl | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|--|--------------------|--|-----------|
| $\frac{1}{\infty}$ normal (Nullversuch) | 5 | 7,5 | 0,0069 |
| | 15 | 19,0 | 0,0068 |
| | 30 | 33,2 | 0,0061 |
| | 45 | 47,0 | 0,0058 |
| | 60 | 58,6 | 0,0064 |
| 0,00427 n | 5 | 7,6 | 0,0069 |
| | 15 | 17,0 | 0,0054 |
| | 30 | 31,1 | 0,0048 |
| | 45 | 43,8 | 0,0055 |
| | 60 | 55,0 | 0,0058 |
| 0,00855 n | 5 | 8,6 | 0,0078 |
| | 15 | 17,2 | 0,0055 |
| | 30 | 30,9 | 0,0043 |
| | 45 | 42,6 | 0,0055 |
| | 60 | 54,6 | 0,0057 |
| 0,0171 n | 5 | 6,6 | 0,0060 |
| | 15 | 15,8 | 0,0050 |
| | 30 | 28,7 | 0,0049 |
| | 45 | 40,1 | 0,0050 |
| | 60 | 54,6 | 0,0052 |
| 0,0342 n | 5 | 8,1 | 0,0053 |
| | 15 | 16,4 | 0,0053 |
| | 30 | 27,7 | 0,0047 |
| | 45 | 38,5 | 0,0047 |
| | 60 | 48,9 | 0,0048 |
| 0,0513 n | 5 | 5,6 | 0,0050 |
| | 15 | 15,5 | 0,0049 |
| | 30 | 26,8 | 0,0045 |
| | 45 | 36,7 | 0,0046 |
| | 60 | 46,0 | 0,0045 |

so ergibt sich die Reihe Na^+ , K^+ , Li^+ (Fig. 4);
denn man erkennt, daß mit zunehmender Kon-
zentration dieser Salze Na^+ am wenigsten und
 Li^+ am meisten die Katalyse zunehmend hem-
men. Wir finden also die bekannte lyotrope
Reihe wieder, wie sie z. B. auch bei der alka-

%zers.

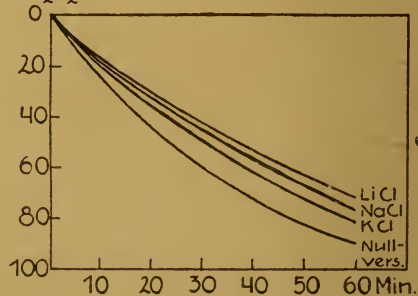
 H_2O_2 

Fig. 5

5. Li Cl.

H₂O₂ 0,006 molar, K Mn O₄ 0,000008 molar,
Na O H 0,0008 molar.

| Konzentration an Li Cl | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H ₂ O ₂ | K . 0,4343 |
|--|--------------------|---|------------|
| $\frac{1}{\infty}$ normal (Nullversuch) | 5 | 7,8 | 0,0071 |
| | 15 | 20,3 | 0,0066 |
| | 30 | 38,6 | 0,0071 |
| | 45 | 54,7 | 0,0076 |
| | 60 | 67,7 | 0,0082 |
| 0,00427 n | 5 | 8,2 | 0,0074 |
| | 15 | 19,8 | 0,0064 |
| | 30 | 37,5 | 0,0068 |
| | 45 | 51,4 | 0,0070 |
| | 60 | 65,8 | 0,0078 |
| 0,00855 n | 5 | 7,0 | 0,0063 |
| | 15 | 18,4 | 0,0059 |
| | 30 | 34,9 | 0,0062 |
| | 45 | 49,7 | 0,0066 |
| | 60 | 62,9 | 0,0072 |
| 0,0171 n | 5 | 7,2 | 0,0065 |
| | 15 | 16,7 | 0,0053 |
| | 30 | 32,2 | 0,0056 |
| | 45 | 47,3 | 0,0062 |
| | 60 | 59,3 | 0,0065 |
| 0,0342 n | 5 | 8,1 | 0,0073 |
| | 15 | 17,6 | 0,0056 |
| | 30 | 31,0 | 0,0054 |
| | 45 | 43,6 | 0,0055 |
| | 60 | 54,5 | 0,0057 |
| 0,0513 n | 5 | 7,3 | 0,0066 |
| | 15 | 16,8 | 0,0053 |
| | 30 | 29,7 | 0,0051 |
| | 45 | 41,5 | 0,0052 |
| | 60 | 51,8 | 0,0053 |

lischen Esterverseifung auftritt. Deutlich treten diese Beziehungen zutage, wenn man nachstehende Tabelle, in der Versuche mit gleichen Konzentrationen an K Cl, Na Cl, Li Cl zusammengestellt sind, und die dazugehörige Kurve 5 betrachtet.

Alles in allem üben die Alkalisalze nur eine sehr geringe, mit steigender Konzentration zunehmende Hemmung auf die Wasserstoffperoxydkatalyse des kolloiden Mangandioxyds aus.

Wir untersuchten dann den Einfluß einiger Erdalkalisalze. Man sollte meinen, daß diese insofern hemmend auf die in Rede stehende Katalyse wirken würden, weil sie als Salze mit zweiwertigen Kationen eine starke Fällungswirkung auf das negativ geladene kolloide Mangandioxyd ausüben. Indessen hatte der eine von uns (Lottermoser) bei seiner technischen Untersuchung über Sauerstoffbäder bereits die Beobachtung gemacht, daß ein Gipszusatz zum Bade, auch wenn die Menge

H₂O₂ 0,006 molar, K Mn O₄ 0,000008 molar,
Na O H 0,0008 n.

| Konzentration | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H ₂ O ₂ | K . 0,4343 |
|--------------------|--------------------|---|------------|
| O (Nullversuch) | 5 | 13,1 | 0,0124 |
| | 15 | 33,3 | 0,0117 |
| | 30 | 59,6 | 0,0131 |
| | 45 | 78,3 | 0,0148 |
| | 60 | 90,0 | 0,0167 |
| K Cl 0,0342 n | 5 | 12,4 | 0,0115 |
| | 15 | 27,5 | 0,0093 |
| | 30 | 49,4 | 0,0099 |
| | 45 | 66,8 | 0,0107 |
| | 60 | 81,3 | 0,0121 |
| Na Cl 0,0342 n | 5 | 10,9 | 0,0091 |
| | 15 | 26,0 | 0,0087 |
| | 30 | 45,0 | 0,0087 |
| | 45 | 62,9 | 0,0096 |
| | 60 | 77,1 | 0,0107 |
| Li Cl 0,0342 n | 5 | 10,0 | 0,0092 |
| | 15 | 24,0 | 0,0090 |
| | 30 | 43,7 | 0,0083 |
| | 45 | 58,6 | 0,0083 |
| | 60 | 70,9 | 0,0089 |

des Zusatzes weit über die Löslichkeit des Gipses hinausging, so daß eine beträchtliche Menge Gips als Bodenkörper im Bade vorhanden war, eine stark fördernde Wirkung auf die Katalyse ausübte. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nur darin gefunden

werden, daß die Konzentration der Ca den Schwellenwert der Fällung noch nicht erreicht hat, und die Wirkung dieser Ionen nur in einer reinen Katalysebeeinflussung besteht. Wenn man aber die lyotrope Reihenfolge betrachtet, so findet man, daß die Erdalkalkationen noch jenseits der am schwächsten hemmenden oder am stärksten fördernden Alkalikationen zu stehen kommen²⁾. Dieselbe Erscheinung trat ja auch auf, als wir den Gang der Katalyse für gleiche Konzentrationen von Na O H, K O H, Ca(OH)₂ und Ba(OH)₂ miteinander verglichen.

Es wurde nun zuerst ein Gipszusatz gemacht zu einer bei Gegenwart von Ca(OH)₂ verlaufenden Katalyse. 2 g Gips wurden zu soviel Leitfähigkeitswasser zugesetzt, daß nach Einbringen der übrigen nötigen Reagenzien das Volumen 1 Liter betrug, und durch Schütteln ins Lösungsgleichgewicht gebracht. Das ist nötig, da ein Gipszusatz unmittelbar vor Beginn der Katalyse zuerst vielleicht infolge Ad-

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 412.

sorptionswirkung auf den kolloiden Katalysator gegen den Nullversuch eine Verlangsamung, im späteren Verlaufe, als offenbar mehr Gips in Lösung gegangen war, eine Beschleunigung der H_2O_2 -Zersetzung herbeiführte, also naturgemäß eine ganz unregelmäßige Beeinflussung der Katalyse bewirkte.

Der Versuch verlief folgendermaßen:

Zusatz 2 g Gips, H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar, Ca(OH)_2 0,00054 molar.

| Zusatz von CaSO_4 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|----------------------------|-----------------|--|-----------|
| 0 | 5 | 11,4 | 0,0105 |
| | 15 | 28,0 | 0,0095 |
| | 30 | 47,5 | 0,0093 |
| | 45 | 63,2 | 0,0097 |
| | 60 | 75,2 | 0,0101 |
| 2 g | 5 | 12,3 | 0,0114 |
| | 15 | 33,2 | 0,0117 |
| | 30 | 58,1 | 0,0126 |
| | 45 | 79,3 | 0,0152 |
| | 60 | 96,1 | 0,0235 |

Ein Zusatz von CaCl_2 , so daß die Lösung 0,036 normal war, beschleunigte die Katalyse noch beträchtlich stärker.

| | | |
|----|------|--------|
| 5 | 15,1 | 0,0142 |
| 15 | 43,1 | 0,0162 |
| 30 | 82,6 | 0,0253 |
| 45 | 99,1 | 0,0455 |

Außerdem sieht man, daß die Katalyse um so mehr von einer solchen ersten Grades abweicht, je höher die Ca^{++} -Konzentration in der Lösung ist.

Nunmehr gingen wir dazu über, Erdalkalisalze zu einer Katalyse bei Gegenwart von NaOH zuzusetzen. Die Versuche mit Gips waren sehr schlecht reproduzierbar, obgleich wir zunächst durch längeres Schütteln von Leitfähigkeitswasser mit überschüssigem Gips eine gesättigte Lösung desselben herstellten. In allen Fällen war aber sowohl eine beträchtliche Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit als ein Ansteigen der Konstanten, aber weniger ausgesprochen als in dem oben angeführten Versuche mit Gipszusatz bei Gegenwart von Ca(OH)_2 festzustellen. Als die gesättigte Gipslösung verdünnt wurde, stieg die Beschleunigung sogar noch weiter an und die Konstanz von K verminderte sich weiter, wie folgende Versuche zeigen.

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar, NaOH 0,0008 n.

| Konzentration an CaSO_4 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|----------------------------------|-----------------|--|-----------|
| 0,0156 n | 5 | 11,1 | 0,0102 |
| | 15 | 31,6 | 0,0110 |
| | 30 | 62,0 | 0,0140 |
| | 45 | 84,5 | 0,0160 |
| | 60 | 97,7 | 0,0271 |
| 0,0064 n | 5 | 11,2 | 0,0103 |
| | 15 | 33,2 | 0,0117 |
| | 30 | 65,0 | 0,0155 |
| | 45 | 89,3 | 0,0216 |
| | 60 | 99,2 | 0,0351 |

Ein Zusatz von Chlorkalzium hat die aus nachfolgenden Tabellen ersichtliche Wirkung.

H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar, NaOH 0,0008 n.

| Konzentration an CaCl_2 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K. 0,4343 |
|----------------------------------|-----------------|--|-----------|
| 0 | 5 | 6,9 | 0,0062 |
| | 15 | 19,9 | 0,0064 |
| | 30 | 36,9 | 0,0067 |
| | 45 | 51,9 | 0,0071 |
| | 60 | 64,5 | 0,0075 |
| 0,00427 n | 5 | 8,5 | 0,0078 |
| | 15 | 23,4 | 0,0077 |
| | 30 | 46,9 | 0,0092 |
| | 45 | 68,7 | 0,0112 |
| | 60 | 88,7 | 0,0158 |
| 0,00855 n | 5 | 9,4 | 0,0085 |
| | 15 | 25,4 | 0,0085 |
| | 30 | 51,6 | 0,0105 |
| | 45 | 77,1 | 0,0142 |
| | 60 | 97,6 | 0,0253 |
| 0,0171 n | 5 | 11,9 | 0,0110 |
| | 15 | 28,5 | 0,0097 |
| | 30 | 56,7 | 0,0121 |
| | 45 | 83,1 | 0,0174 |
| | 60 | 99,0 | 0,0335 |
| 0,0342 n | 5 | 10,8 | 0,0097 |
| | 15 | 27,7 | 0,0100 |
| | 30 | 56,9 | 0,0122 |
| 0,0513 n | 45 | 84,4 | 0,0179 |
| | 5 | 11,6 | 0,0107 |
| | 15 | 30,6 | 0,0106 |
| | 30 | 58,0 | 0,0126 |
| | 45 | 85,5 | 0,0186 |

CaCl_2 wirkt in kleinen Konzentrationen sehr stark beschleunigend, diese Beförderung nimmt mit steigender Konzentration nur wenig zu. K nimmt im Verlaufe der Reaktion beträchtlich zu.

Zusatz von SrCl_2 .
 H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 n.

| Konzentration an SrCl_2 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|-------------------------------------|--------------------|--|------------|
| 0 | 5 | 8,0 | 0,0072 |
| | 15 | 18,8 | 0,0060 |
| | 30 | 36,2 | 0,0065 |
| | 45 | 52,1 | 0,0071 |
| | 60 | 65,3 | 0,0077 |
| 0,00427 n | 5 | 8,3 | 0,0075 |
| | 15 | 25,2 | 0,0084 |
| | 30 | 53,9 | 0,0112 |
| | 45 | 80,7 | 0,0160 |
| | 60 | 97,7 | 0,0273 |
| 0,00855 n | 5 | 8,9 | 0,0081 |
| | 15 | 26,5 | 0,0089 |
| | 30 | 57,5 | 0,0123 |
| | 45 | 82,6 | 0,0170 |
| | 60 | 99,6 | 0,0333 |
| 0,0171 n | 5 | 9,5 | 0,0087 |
| | 15 | 28,3 | 0,0096 |
| | 30 | 60,2 | 0,0133 |
| | 45 | 86,9 | 0,0196 |
| 0,0342 n | 5 | — | — |
| | 15 | 30,1 | 0,0104 |
| | 30 | 65,9 | 0,0156 |
| | 45 | 91,9 | 0,0242 |
| 0,0513 n | 5 | 10,0 | 0,0092 |
| | 15 | 32,3 | 0,0093 |
| | 30 | 67,8 | 0,0164 |
| | 45 | 95,2 | 0,0293 |

SrCl_2 verhält sich ganz ähnlich wie CaCl_2 , nur wächst die Beschleunigung mit zunehmender Konzentration stärker an, als beim CaCl_2 . Auch K wächst stark im Verlaufe der Katalyse.

BaCl_2 zeigt insofern ein ganz eigentümliches Verhalten, als es in kleinen Konzentrationen gegenüber dem Nullversuche sehr stark beschleunigt, stärker als CaCl_2 und SrCl_2 , mit zunehmender Konzentration aber immer weniger. Eine Wiederholung des Versuches ergab dasselbe Bild.

Vergleicht man nun CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 miteinander, so zeigt sich in den kleinsten Konzentrationen die Reihenfolge: BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , bei den höchsten Konzentrationen dagegen SrCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 . (Siehe Fig. 6.)

Überblicken wir den Einfluß sämtlicher Kationen, die mit den gleichen Anionen Cl^- in der Lösung vorhanden sind, so ergibt sich im allgemeinen die Reihe: $\text{Ba}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$; Bariumion beschleunigt am stärksten, Lithiumion hemmt am stärksten. Wir haben also die

Zusatz von BaCl_2 .
 H_2O_2 0,006 molar, KMnO_4 0,000008 molar,
 NaOH 0,0008 n.

| Konzentration an BaCl_2 | Zeit in Minuten | Proz. zer- setztes H_2O_2 | K . 0,4343 |
|-------------------------------------|--------------------|--|------------|
| 0 | 5 | 8,7 | 0,0079 |
| | 15 | 18,2 | 0,0059 |
| | 30 | 35,3 | 0,0063 |
| | 45 | 50,4 | 0,0068 |
| | 60 | 61,1 | 0,0072 |
| 0,00427 n | 5 | 21,1 | 0,0112 |
| | 15 | 36,4 | 0,0132 |
| | 30 | 73,8 | 0,0193 |
| | 45 | 99,2 | 0,0464 |
| 0,00855 n | 5 | 11,4 | 0,0105 |
| | 15 | 34,8 | 0,0124 |
| | 30 | 68,3 | 0,0167 |
| | 45 | 95,5 | 0,0300 |
| 0,0171 n | 5 | 10,5 | 0,0098 |
| | 15 | 32,1 | 0,0113 |
| | 30 | 63,5 | 0,0146 |
| | 45 | 92,2 | 0,0246 |
| 0,0342 n | 5 | 9,1 | 0,0101 |
| | 15 | 19,6 | 0,0102 |
| | 30 | 55,6 | 0,0118 |
| | 45 | 82,3 | 0,0167 |
| 0,0513 n | 5 | 11,3 | 0,0104 |
| | 15 | 28,5 | 0,0104 |
| | 30 | 53,5 | 0,0111 |
| | 45 | 78,5 | 0,0149 |
| | 60 | 99,0 | 0,0168 |

% zers.
 H_2O_2 Umsatz nach 45 Min.

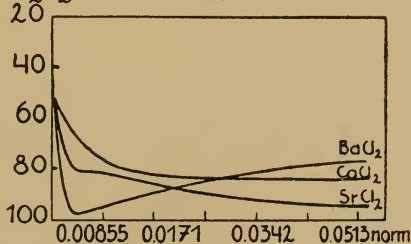


Fig. 6

typische lyotrope Reihe vor uns, mit der Ausnahme, daß Na und K vertauscht sind. Denn eigentlich sollten die Ionen nach den Atomgewichten geordnet sein.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die große Empfindlichkeit der Katalyse gegen zufällige Verunreinigungen des Wassers, auch gegen unkontrollierbare Einwirkungen, die wir als Tageseinflüsse bezeichnet haben, festgestellt. Die Reihenfolge der zu-

gesetzten Reagenzien ist von ausschlaggebender Bedeutung, es wurde deshalb stets die gleiche: H_2O_2 , KMnO_4 und Alkali gewählt. Der Elektrolyt, dessen Einfluß studiert werden sollte, wurde dem Wasser zuerst zugesetzt.

2. Die Annahme, daß das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf Bildung und nachherigen Zerfall eines Wasserstoffperoxydsalzes durch den Verlauf der Reaktion zu erklären sei, konnte nicht bestätigt werden.

3. Der Einfluß der Kationen zugesetzten Salze mit gleichem Anion ordnet sich nach der lyotropen Reihe $\text{Ba}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$, so daß Ba die größte Beschleunigung, Li die größte Hemmung auf die Katalyse ausübt. Bei höheren Konzentrationen tritt Ba hinter Ca.

4. Mg und NH_4 wirken durch starke Herabminderung der Hydroxylionenkonzentration ungemein stark hemmend.

Sucht man die gefundenen Gesetzmäßigkeiten praktisch für Sauerstoffbäder zu ver-

werten, so ist vor allen Dingen die Verwendung magnesiaartigen Wassers zu vermeiden. Dagegen kann ein Gips oder noch besser Chlorkalziumzusatz durch Beschleunigung der Katalyse günstig wirken, und zwar auch in dem Falle, wenn ein Brunnenwasser infolge seiner Härte eine zu starke Hemmung der Katalyse herbeiführen sollte. Es wurde nämlich durch besondere Versuche diese günstige Wirkung namentlich des Gipses festgestellt.

Immerhin ist die Notwendigkeit gewöhnliches Gebrauchswasser für eine gegen Salzeinflüsse und auch andere Einwirkungen, deren Ausschaltung man nicht in der Hand hat, so empfindliche Reaktion, wie es eine katalytische ist, anwenden zu müssen eine sehr mißliche Sache, da man höchstens dann eine richtige Dosierung der Reagenzien feststellen könnte, wenn man mit dem zur Verfügung stehenden Wasser einen Vorversuch angestellt hatte. Das läßt sich aber praktisch, da sich ein Laie damit befassen müßte, gar nicht durchführen.

Dresden.

Technische Hochschule.

Untersuchungen über die Viskosität von Azetylzellulosen.

Von Anna von Fischer (Bern-Zollikofen). (Eingegangen am 1. Juli 1921.)

(Aus dem Laboratorium der Schweiz. Zelluloidfabrik, Bern-Zollikofen.)

Einleitung.

Die Azetylzellulose hat in den letzten Jahren in der Industrie eine ziemlich bedeutende Rolle gespielt. Sie wurde zur Herstellung von Flugzeuglacken, Kinofilms und zelluloidartigen Massen verwendet. Die letzteren wurden zur Kriegszeit in der Schweiz zu Gasmaskengläsern und Sturmlaternenscheiben verarbeitet. Trotz dieser mannigfaltigen Anwendungsgebiete blieb die Viskosität der Azetylzellulose — ein bei kolloiden Substanzen so wichtiger Faktor — sozusagen unerforscht. Die einzige Arbeit, die ich darüber in der früheren Literatur finden konnte, ist die von Barthélemy¹⁾. Neben einer Beschreibung der gebräuchlichsten Viskosimeter befindet sich darin eine Zusammenstellung der Viskositätsuntersuchungen an Nitro-, Azetylzellulosen und

Zellulosexanthogenat. Die eigenen Versuche des Autors behandeln die Wirkung der Zeit, der Temperatur und verschiedener Lösungsmittel auf die Viskosität fünfprozentiger Azetylzelluloselösungen.

In den Fabriken, wo die Azetylzellulose hergestellt wurde, arbeitete man allerdings mit Viskositäten; doch begnügte man sich da mit der Bestimmung eines einzigen Viskositätspunktes. Zur Charakterisierung der Azetylzellulose sollte die erhaltene sog. Viskositätszahl genügen. Man verstand darunter den Quotienten aus der Durchflußzeit der Azetylzelluloselösung und derjenigen der Vergleichsflüssigkeit.

Als Vergleichsflüssigkeit diente entweder destilliertes Wasser (Barthélemy) oder reines Glycerin.

$$\text{Viskositätszahl} = \frac{\text{Durchflußzeit d. A.-Z.-Lösung}}{\text{Durchflußzeit d. Vergleichsflüssigkeit}}$$

In unserem Betrieb wurde die Azetylzellulose zur Darstellung eines unbrennbaren zellu-

loidähnlichen Stoffes verwendet. Es wurde eine meiner Aufgaben im Laboratorium die Brauchbarkeit der einzelnen Azetylzellulosen für diese Fabrikation zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde

¹⁾ H. Barthélemy, *Le Caoutchouc et la Gutta-percha* 10, 7202 (1913).

die Viskositätszahl sechsprozentiger Azetylzelluloselösungen in Azeton bestimmt, wobei als Vergleichsflüssigkeit reines Glycerin diente. Schon nach wenigen Versuchen war ersichtlich, daß diese Methode keine richtigen Anhaltspunkte für den Betrieb zu geben vermochte. Es verhielten sich nämlich Azetylzellulosen von übereinstimmender Viskositätszahl bei der Fabrikation des zelluloidähnlichen Stoffes ganz verschieden, indem die einen sehr gute, die anderen unbrauchbare Fertigware lieferten. Die Viskositätszahl war also nicht imstande, eine Azetylzellulose zu charakterisieren.

Andererseits wurde beobachtet, daß die Viskosität der Azetylzelluloselösungen in Azeton durch Zusatz von Aethylalkohol, der auf die Azetylzellulose als Fällungsmittel wirkt, beträchtlich beeinflußt wird. Auf Grund dieser Tatsache unternahm ich es, eine neue Untersuchungsmethode aufzubauen. Anstatt eines einzigen Viskositätspunktes wurden die Viskositäts-Alkoholkonzentrationskurven siebenprozentiger Azetylzelluloselösungen in Azeton bestimmt²⁾.

Arbeitsmethode.

Zunächst mußte nach einem passenden Viskosimeter gesucht werden. Zur Bestimmung der Ausflußgeschwindigkeit kann man eine gewöhnliche Pipette verwenden. Dies ist für ein Betriebslaboratorium die einfachste und zugänglichste Methode, doch ist sie nicht vollständig zuverlässig wegen der schwierigen Temperaturregulierung. Aus dem gleichen Grunde ist das Viskosimeter von Cochius³⁾ nicht gut anwendbar, das außerdem die, manchmal sehr geringen Unterschiede nicht anzugeben vermag. Der Engler'sche Apparat⁴⁾ ist für Betriebszwecke unpraktisch, da er große Flüssigkeitsmengen erfordert. Nach vielen mißlungenen Versuchen erwies sich endlich das Kapillarviskosimeter von Ostwald als gut brauchbar. Die Dimensionen des Apparates wurden in Anbetracht der hohen Viskosität der Lösungen folgendermaßen modifiziert:

Inhalt der Kugel = 25 ccm

Durchmesser der Kapillare = 2,5 mm

Länge der Kapillare = 150 mm

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde das Viskosimeter in ein hohes Becherglas mit

Wasser gestellt. Die Versuchstemperatur wurde auf 18 Grad C festgesetzt.

Als Lösungsmittel für die Azetylzellulosen diente reines Azeton und Gemische von Azeton und Aethylalkohol, welche 70,80 und 90 Vol.-Proz. Azeton enthielten. Das Azeton war frisch destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 56,5 Grad C. Der Aethylalkohol war 96 grädiger mit 0,5 Proz. Kampfer denaturierter Handelsalkohol.

Die Azetylzelluloselösungen wurden folgendermaßen hergestellt: In 100 ccm des Lösungsmittels wurden 7 g Azetylzellulose am Abend durch dreistündiges Schütteln in der Schüttelmaschine gelöst. Die Lösungen wurden über Nacht stehen gelassen und im Laufe des nächsten Vormittags gemessen, wobei stets 50 ccm der Lösung ins Viskosimeter eingefüllt wurden. Durch das Stehenlassen hatten sich allfällige unlösliche Fasern und Gelklümpchen vollständig abgesetzt.

Von jeder Lösung wurden sechs Viskositätsbestimmungen gemacht und der Mittelwert berechnet. Dabei ergab sich bei Durchflußzeiten bis zu fünf Minuten ein Versuchsfehler von höchstens 0,5 Proz., bei Durchflußzeiten von fünf bis elf Minuten ein solcher von ein bis höchstens zwei Proz. Die Genauigkeit der Messungen war also sehr befriedigend.

V Versuchsergebnisse.

Es wurden im Ganzen 39 Azetylzellulosen untersucht, die drei verschiedenen Fabriken entstammten. Die Versuche ergaben sieben typische Viskositätskurven, welche in der nachfolgenden Tabelle und in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind.

Es stellte sich bei den Versuchen deutlich heraus, daß nicht die absolute Größe der Viskosität, sondern nur der Verlauf der Kurve für die Beurteilung der Azetylzellulose maßgebend ist.

Die in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven und ihre Analoga waren charakteristisch für Azetylzellulosen, welche im Betrieb gute Resultate lieferten. Das Material war auf der Walze verhältnismäßig „lang“. Es war plastisch und zeigte im Block nach dem Kochen gute Verwachsung. Die in Fig. 2 dargestellten Kurven waren dagegen typisch für Azetylzellulosen, welche sich für die Fabrikation des zelluloidähnlichen Stoffes als gänzlich unbrauchbar erwiesen. Das Material war schon in der Mischmaschine „kurz“, bröckelte auf der Walze auseinander, oder es zeigte sich im besten Fall nach dem Kochprozeß gar keine Bindung; der Block hatte Risse und blätterte ab.

²⁾ Einer kürzlich erschienenen Arbeit von Guy Barr und L. L. Bircumshaw [Koll.-Zeitschr. 28, 223] liegt der gleiche Gedanke zu Grunde.

³⁾ C. Piest, Ueber die Viskosität von Nitrozelluloselösungen [Zeitschr. f. angewandte Chemie 24, 968 (1911)].

⁴⁾ H. Nishida, Kunststoffe 4, 81 u. 105 (1914/15).

| Azeton- konzentration Vol.-Proz. | Viskosität | | | | | | |
|--|------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| | Typ. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 70 | 8'49" | 8'3" | 8'9" | 10'55" | 8'42" | 5'25" | 6'36" |
| 80 | 7'44" | 7'33" | 7'36" | 7'22" | 7'14" | 4'1" | 6'1" |
| 90 | 8'35" | 7'34" | 8'46" | 6'3" | 6'56" | 3'30" | 6'29" |
| 100 | 13'31" | 10'58" | 26'37" | 12'11" | 8'51" | 4'50" | 11'37" |

schiebt sich das Viskositätsminimum auf die Alkoholazetonlösung mit 70 Vol.-Proz. Azeton, z. B.

| Azetonkonzentration Vol.-Proz. | Viskosität |
|-----------------------------------|------------|
|-----------------------------------|------------|

| | |
|-----|--------|
| 70 | 9'58" |
| 80 | 10'16" |
| 90 | 11'36" |
| 100 | 33'10" |

Bezeichnend für die guten Azetylzellulosen ist ferner die Tatsache, daß sie stets scharf ausgeprägte Kurvenbilder aufweisen,

Figur 2. Die Kurven in Fig. 2 sind charakteristisch für schlechte Azetylzellulosen. Die Kurvenbilder sind da nicht immer scharf ausgeprägt. So erhält man bei manchen schlechten Azetylzellulosen eine Kurve, welche ein Mittelding zwischen Typ. 4 und Typ. 5 darstellt und bei der nur das charakteristische Merkmal des Viskositätsminimums in der Alkoholazetonlösung mit 90 Vol.-Proz. Azeton beibehalten bleibt, z. B.:

| Azetonkonzentration Vol.-Proz. | Viskosität |
|-----------------------------------|------------|
|-----------------------------------|------------|

| | |
|-----|-------|
| 70 | 3' 7" |
| 80 | 2'53" |
| 90 | 2'43" |
| 100 | 4' 2" |

In ihrer Art gut ausgeprägt sind die Azetylzellulosen vom Typ. 6 mit ihrem Viskositätsmaximum in Alkoholazetonlösungen mit 70 Vol.-Proz. Azeton. Ein Extrem dieser Art war eine Azetylzellulose, welche im Alkohol-Azetongemisch mit 70 Vol.-Proz. Azeton überhaupt nicht mehr löslich war, sondern nur aufquoll.

Eine Eigentümlichkeit zeigte sich bei Typ. 1 (Fig. 1) und Typ. 7 (Fig. 2). Die beiden Kurven sind in ihrem Verlauf sozusagen vollständig analog und doch lieferten die Azetylzellulosen vom Typ. 1 die besten, die vom Typ. 7 die schlechtesten Betriebsresultate. In diesen beiden Typen vermag also auch die Viskositätskurve nicht die Azetylzellulosen zu charakterisieren. Trotz vieler und mannigfaltiger Versuche, bei verschiedener Temperatur und mit anderen Zusätzen, gelang es mir leider nicht, dieses Rätsel zu lösen.

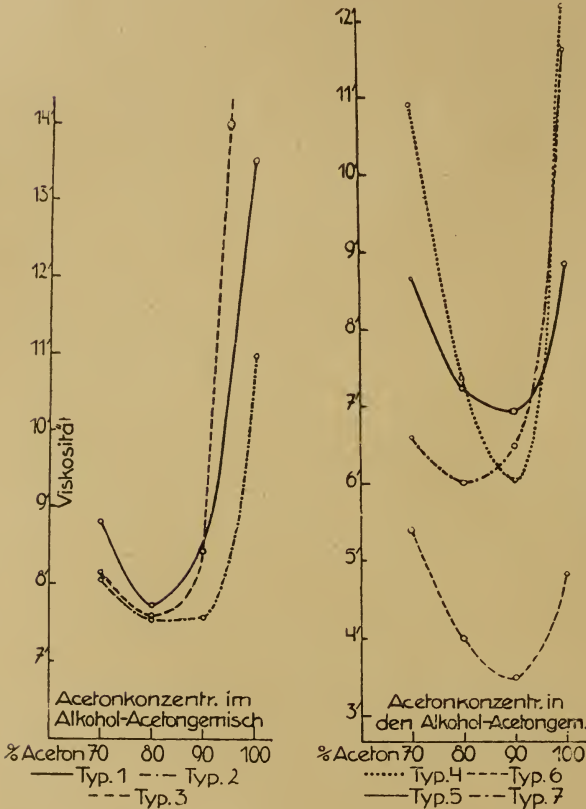


Fig. 1

Fig. 2

Figur 1. Bei näherer Betrachtung der Kurven in Fig. 1 ist ersichtlich, daß für alle guten Azetylzellulosen ein Viskositätsminimum in Alkoholazetonlösungen mit 80 Vol.-Proz. Azeton besteht. Die Azetylzellulosen des Typ. 2 zeichnen sich durch den fast unmerklichen Viskositätsunterschied bei Alkoholazetonlösungen mit 80 und 90 Vol.-Proz. Azeton aus. Typ. 3 weist einen enormen Viskositätsanstieg in reinem Azeton auf. Als Extrem dieser Art wurde eine Azetylzellulose gefunden, welche sich in reinem Azeton überhaupt nicht mehr völlig löste, sondern nur zu einer dicken, durchscheinenden Gallerte aufquoll. Bei einigen Vertretern dieses Typus ver-

Die 39 untersuchten Azetylzellulosen entstammten den nachstehenden drei Fabriken: Dreyfuß in Basel, Usines du Rhône und Usines de Gr. Quevilly. Sie verteilten sich auf die sieben Typen, wie in der folgenden Tabelle dargestellt ist.

| Typ. | Anzahl der Azetylzellulosen | | |
|------|-----------------------------|--------------|--------------|
| | Dreyfuß | Us. du Rhône | Gr. Quevilly |
| 1 | 9 | 6 | — |
| 2 | 2 | — | — |
| 3 | 11 | — | — |
| 4 | 1 | — | — |
| 5 | 1 | 1 | — |
| 6 | 2 | — | 2 |
| 7 | 4 | — | — |

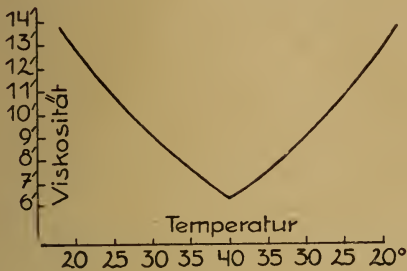


Fig. 3

Einfluß der Temperatur.

Die Versuche wurden mit 7prozentigen Azetylzelluloselösungen in reinem Azeton ausgeführt. Die Lösung wurde im Viskosimeter langsam erwärmt und von fünf zu fünf Grad gemessen. Beim nachherigen allmählichen Erkalten wurde wiederum von fünf zu fünf Grad untersucht. Es ergab sich eine analoge Kurve, wie sie Schwarz⁵⁾ für Nitrozelluloselösungen in Kampferalkohol gefunden hat. Der Prozeß ist also auch bei Azetylzellulosen reversibel. (Siehe Fig. 3.)

| | | | | | |
|----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Temp.: | 18° | 25° | 30° | 35° | 40° |
| Viskos.: | 13'48" | 10'41" | 9'9" | 7'31" | 6'18" |
| Temp.: | 35° | 30° | 25° | 18° | C |
| Viskos.: | 7'35" | 9'12" | 10'41" | 13'48" | |

Einfluß von Zusätzen.

Der Einfluß von Zusätzen wurde an dreiprozentigen Azetylzelluloselösungen untersucht. Zur Messung diente ein Ostwald'sches Viskosimeter von folgenden Dimensionen:

| | |
|---------------------------|----------|
| Inhalt der Kugel | = 25 ccm |
| Durchmesser der Kapillare | = 2 mm |
| Länge der Kapillare | = 150 mm |

⁵⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

Die Versuchstemperatur betrug 18 Grad C. Auch da wurden die Lösungen am Abend angesetzt, drei Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt, über Nacht stehengelassen und am nächsten Tag die Viskosität bestimmt.

Kampfer. Es wurden Lösungen in reinem Azeton bestimmt und in Azeton, in dem 200 und 400 g Japankampfer pro Liter gelöst waren.

| Versuch | Lösungsmittel | | |
|------------|---------------|------------------|------------------|
| | Azeton rein | 20 Proz. Kampfer | 40 Proz. Kampfer |
| Viskosität | | | |
| 1 | 2'36" | 4'42" | 6'54" |
| 2 | 2'6" | 3'29" | 5'15" |
| 3 | 1'17" | 1'47" | 2'13" |
| 4 | 3'18" | unlöslich | unlöslich |

Der Kampferzusatz hatte bei allen untersuchten Azetylzellulosen eine Erhöhung der Viskosität zur Folge. Dies und besonders Versuch 4 scheint mir zu beweisen, daß die Löslichkeit der Azetylzellulosen in Azeton durch Kampferzusatz erniedrigt wird.

Triazetin. Als Lösungsmittel diente einerseits reines Azeton, andererseits ein Azetontriazetingemisch mit 10 Vol.-Proz. Triazetin. Die Azetylzellulosen lösten sich bei Zusatz von Triazetin viel leichter und schneller auf als in reinem Azeton.

| Versuch | Lösungsmittel | |
|------------|---------------|--------------------|
| | Azeton rein | 10 Proz. Triazetin |
| Viskosität | | |
| 1 | 2'36" | 3'23" |
| 2 | 2'6" | 3'54" |
| 3 | 1'17" | 1'59" |
| 4 | 3'18" | 4'23" |

Trotz der besseren Löslichkeit der Azetylzellulosen wird die Viskosität durch Triazetinzusatz erhöht. Die Erhöhung ist aber in diesem Fall wohl auf die ölige Beschaffenheit des Triazetins selbst zurückzuführen.

Dichlorhydrin. Als Lösungsmittel diente reines Azeton und Azetondichlorhydringemische mit 25 und 50 Vol.-Proz. Dichlorhydrin.

| Versuch | Lösungsmittel | | |
|------------|---------------|------------------------|------------------------|
| | Azeton rein | 25 Proz. Dichlorhydrin | 50 Proz. Dichlorhydrin |
| Viskosität | | | |
| 1 | 2'36" | 1'50" | 3'39" |
| 2 | 2'6" | 1'51" | 3'15" |
| 3 | 1'17" | 1'30" | 2'48" |
| 4 | 1'53" | 2'6" | 3'6" |

Durch großen Dichlorhydrinzusatz wird also die Viskosität immer erhöht. Bei der niederen Konzentration an Dichlorhydrin tritt bei den einen Azetylzellulosen Erniedrigung (Versuch 1 und 2), bei den anderen Erhöhung (Versuch 3 und 4) der Viskosität ein. Dabei ist bemerkenswert, daß auch Azetylzellulosen vom gleichen Viskositätstypus sich verschieden verhalten.

p-Toluolsulfamid. Als Lösungsmittel wurde reines Azeton verwendet und Azeton mit 100 g p-Toluolsulfamid im Liter.

| Versuch | Lösungsmittel | |
|---------|---------------|---------------------------|
| | Azeton rein | 10 Proz. p-Toluolsulfamid |
| | Viskosität | |
| 1 | 2'36" | 2'1" |
| 2 | 2'6" | 1'58" |
| 3 | 1'17" | 1'54" |
| 4 | 2'38" | 2'57" |
| 5 | 1'22" | 1'54" |

Auch dieser Zusatz wirkt also auf verschiedene Azetylzellulosen verschieden. Es gilt für die Beeinflussung der einzelnen Viskositätstypen das oben für Dichlorhydrin gesagte. Zwischen dem Einfluß von Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid auf die Viskosität der Azetylzelluloselösungen scheint ein Parallelismus zu bestehen, was aus den Versuchen 1, 2 und 3 ersichtlich ist.

Die Resultate mit Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid führen mich auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, die Brauchbarkeit der verschiedenen Lösungsmittel und Zusätze für die Fabrikation zelluloidähnlicher Stoffe aus Azetylzellulosen durch solche Viskositätsmessungen im Laboratorium zu prüfen. Diesbezügliche Betriebsversuche konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Für die Beurteilung der Azetylzellulosen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung plastischer Stoffe sind nicht die Viskositätszahlen maßgebend, sondern es sind Viskositätskurven erforderlich.

2. Die untersuchten Azetylzellulosen lassen sich in sieben Viskositätstypen einteilen.

3. Ein Viskositätsminimum in Alkoholazeton-gemischen mit 90 Vol.-Proz. Azeton deutet stets auf unbrauchbare Azetylzellulosen.

4. Gute Azetylzellulosen weisen stets ein Viskositätsminimum in Alkoholazetonlösungen mit 80 Vol.-Proz. Azeton auf.

5. Zwischen dem guten Typ. 1 und dem schlechten Typ. 7 war kein Unterschied in der Viskositätskurve aufzufinden.

6. Zusatz von Japankampfer und Triazetin erhöht die Viskosität der Azetylzelluloselösungen in reinem Azeton.

7. Zusatz von Dichlorhydrin und p-Toluolsulfamid wirkt auf die einen Azetylzellulosen viskositäts erhöhend, auf die anderen viskositäts erniedrigend.

Anhang.

Untersuchungen der Viskositäten von Nitrozelluloselösungen.

Da ich vorläufig nicht mehr Gelegenheit habe, auf dem Gebiete weiterzuarbeiten, gebe ich hier auch die Resultate meiner Nitrozelluloseuntersuchungen wieder.

Es wurden ein- bis dreiprozentige Nitrozelluloselösungen in Kampferalkohol untersucht. Als Lösungsmittel diente Kampferalkohol mit 300, 400, 500 und 750 g Japankampfer in einem Liter Alkohol. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß in 100 ccm des Lösungsmittels täglich je 1 g Nitrozellulose eingeführt wurde, eine Arbeitsmethode, wie sie Schwarz⁶⁾ in seiner Arbeit angegeben hat. Die Lösungen wurden sechs Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und am folgenden Vormittag untersucht. Das Ostwaldsche Viskosimeter, das für diesen Zweck verwendet wurde, hatte folgende Dimensionen:

| | |
|----------------------------|--------|
| Inhalt der Kugel: | 25 ccm |
| Durchmesser der Kapillare: | 2,5 mm |
| Länge der Kapillare: | 150 mm |

Die acht untersuchten Nitrozellulosen waren gebleicht, hergestellt aus Linters mit Schnitffäden, mit einem N-Gehalt, der zwischen 10,41 und 10,58 Proz. schwankte.

Bei den Viskositätsmessungen ergaben sich für die Nitrozellulosen zwei Typen. Bei den einen sank die Viskosität mit steigendem Kampfergehalt der Lösungen, z. B.:

| Kampferkonzentration in Proz. | Nitrozellulose | | |
|-------------------------------|----------------|----------|----------|
| | 1 g | 2 g | 3 g |
| | Viskosität | | |
| 30 | 23,4 " | 1'46,7 " | 6'0,2 " |
| 40 | 24,7 " | 1'38,8 " | 5'32,5 " |
| 50 | 26,8 " | 1'35,7 " | 5'24,3 " |
| 75 | 29,7 " | 1'34,0 " | 5'18,7 " |

⁶⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

Diese Art Nitrozellulosen erwies sich als sehr gut für die Fabrikation von Zelluloid. Das Material war bei der Verarbeitung recht plastisch und zeigte auch in fertigem Zustand gute Resultate.

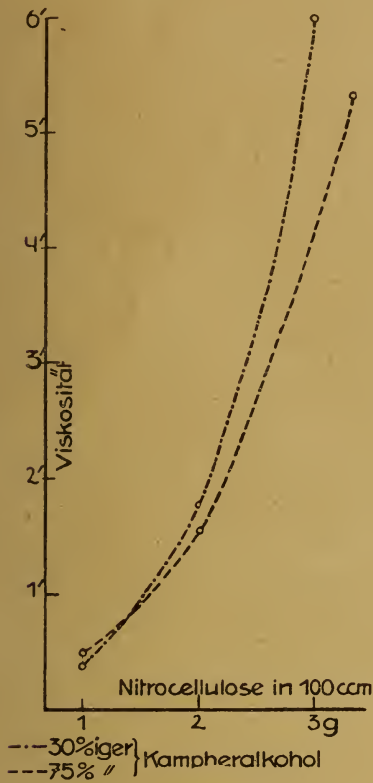


Fig. 4

Der zweite Nitrozellulosetypus war dadurch charakterisiert, daß die Viskosität durch höheren Kampferzusatz erhöht wurde, z. B.

| Kampferkonzentration in Proz. | Nitrozellulose | | |
|-------------------------------|----------------|-----------|----------------|
| | 1 g | 2 g | 3 g |
| | Viskosität | | |
| 30 | 29,7 " | 3' 49,0 " | dicke Gallerte |
| 40 | 32,7 " | 4' 39,8 " | " " |
| 50 | — | 4' 59,2 " | " " |
| 75 | — | 5' 46,5 " | " " |

Nitrozellulosen von diesem Typus waren für die Fabrikation von Zelluloid fast unbrauchbar; sie lieferten ein „kurzes“, zähes und trockenes Material. Das fertige Zelluloid war sehr spröde.

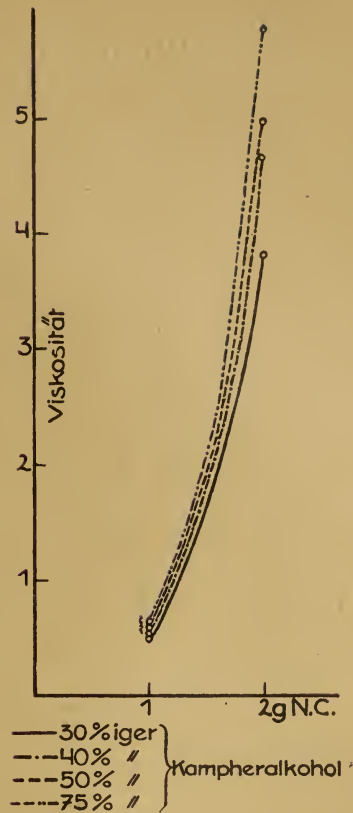


Fig. 5

Bei den acht untersuchten Nitrozellulosen zeigte sich stets, daß ein höherer Kampferzusatz bei guten Nitrozellulosen eine Viskositätserniedrigung, bei schlechten eine Viskositätserhöhung zur Folge hat. Auf diese Weise lassen sich wohl auch die entgegengesetzten Resultate von Schwarz⁷⁾ und Nishida⁸⁾ erklären. Die Verschiedenheit der Viskositätsbeeinflussung durch die Kampferkonzentration zeigt sich jedoch erst in zweiprozentigen Nitrozellulose-lösungen.

Herrn Dr. H. Schwarz, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für die tatkräftige Unterstützung und das rege Interesse, das er dem Fortgang meiner Untersuchungen stets entgegenbrachte.

⁷⁾ H. Schwarz, Koll.-Zeitschr. 12, 32 (1913).

⁸⁾ H. Nishida, Kunststoffe 4, 81 u. 105 (1914/15)

Zur Kenntnis des sauren Geschmacks.

Von Wolfgang Ostwald und Alfred Kuhn.

1. Es ist bekannt, daß die saure Geschmacksempfindung etwa im gleichen Umfange und etwa in gleicher Empfindlichkeit ein qualitatives Kennzeichen H-Ionen enthaltender Lösungen ist, wie z. B. die Rotfärbung von Lackmuspapier. Versucht man indessen engere quantitative Beziehungen z. B. zwischen dem Dissoziationsgrad oder auch der aktuellen H-Ionenkonzentration einer Säure und ihrem Geschmack festzustellen, so ergibt eine objektive Prüfung der zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand¹⁾ widerspruchsvolle Resultate. Auf der einen Seite besteht kein Zweifel darüber, daß innerhalb von Gemischen nahe verwandter Säuren und ihrer Salze, wie sie etwa im Wein vorliegen, der saure Geschmack in erster Linie durch den H-Ionengehalt des Gemisches bestimmt wird. Dies haben die bekannten Untersuchungen von Th. Paul und seinen Mitarbeitern hinlänglich dargetan. Auf der andern Seite ist aber beispielsweise seit Th. Richards bekannt, daß die schwach dissoziierte Essigsäure erheblich saurer schmeckt als eine Salz- oder Schwefelsäurelösung von gleichem H-Ionengehalt. Bei qualitativ verschiedenen Säurelösungen und sauren Gemischen wird der saure Geschmack also nicht allein durch die H-Ionenkonzentration bestimmt. Besonders scharf geht die quantitative Inkongruenz zwischen saurem Geschmack und H-Ionengehalt aus den umfangreichen Geschmackspalten hervor, die in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München während der Jahre 1918/19 abgehalten worden sind, Versuche, über die bisher nur in einer Dissertation von E. Bohnen einiges veröffentlicht ist. Diese Proben wurden unter besonders sorgfältiger Beobachtung experimenteller Vorsichtsmaßregeln ausgeführt; es nahmen an ihnen zehn und mehr Versuchspersonen teil; es gelangten mit größter Sorgfalt eingestellte und kontrollierte Lösungen zur Benutzung und schließlich be-

teiligte sich der eine der Verfasser (O.) selbst ständig an diesen Proben. Gibt man das Gesamtergebnis in den Worten von E. Bohnen wieder, so „läßt sich erkennen, daß der Schwellenwert des sauren Geschmacks bei sehr verschiedenen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen liegt; für Kohlensäure z. B. bei 0,04 mg Ion in 1 Liter, für Weinsäure bei 0,3 mg Ion, für Salzsäure bei 1,0 mg Ion und für Salpetersäure bei 1,2 mg Ion in 1 Liter. Für Weinstein fanden wir 0,06 mg Ion; es schmeckte also dieses saure Salz in einer Konzentration sauer, bei der die reine Säurelösung (Weinsäure) überhaupt nicht zu schmecken war“. — Was für den Schwellenwert des sauren Geschmacks gefunden wurde, gilt ähnlich auch für die Stärke des sauren Geschmacks bei höheren Konzentrationen.

2. Die Inkongruenz zwischen H-Ionengehalt und saurem Geschmack ist nur eines der zahlreichen Beispiele, in denen eine Säurewirkung biologischer, kolloidchemischer und übrigens auch allgemein chemischer Natur nicht quantitativ von der $[H^+]$ bestimmt wird. Angesichts der überaus großen Wertschätzung, derer sich die quantitative Bestimmung von $[H^+]$ bei den heterogensten Vorgängen heutzutage zu erfreuen hat, ist es nützlich, auf diesen Punkt besonders hinzuweisen. Dem einen der Verf. ist nun schon seit langem die Tatsache geläufig, daß Wirksamkeit und Stärke der Säuren nicht immer parallel, ja nicht einmal symmetrisch zu gehen brauchen. Er zog diese Erkenntnis aus Quellungsversuchen von Gelatine in Gegenwart verschiedener Säuren, die er 1905 veröffentlichte²⁾. Bei diesen Versuchen³⁾ ergab sich einigermaßen zur Ueberraschung des Verfassers, daß z. B. die schwache Essigsäure eine erheblich größere Quellungsbeurteilung zeigte als die stark dissoziierte Schwefelsäure, und ähnlich waren auch die Einflüsse der gleich dissoziierten Mineralsäuren erheblich untereinander verschieden. Diese Inkongruenz zwischen Dissoziationsgrad und Quellungs-

¹⁾ R. Höber und Kiesow, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **27**, 601 (1898); Th. Richards, *Amer. Chem. Journ.* **20**, 121 (1898); *Journ. Physic. Chem.* **4**, 207 (1900); L. Kahlenberg, *Bull. Univ. Wisconsin* Nr. 25; *Science* **2**, 1 (1898); *Journ. Physic. Chem.* **3**, 33 (1899); **4**, 533 (1900); Th. Paul, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **49**, 2124 (1916); *Deutsche Weinzeitung* 1916, Nr. 88; *Zeitschr. f. Elektroch.* **23**, 87 (1917); E. Bohnen, *Das chemische Gleichgewicht usw.* Inaug.-Diss. (München 1919), daselbst weitere Literatur.

²⁾ Wo. Ostwald, *Pflüger's Archiv* **108**, 563 (1905).

³⁾ Uebrigens den ersten quantitativen Messungen dieser Art, was im Hinblick auf einige neuere unrichtige historische Darstellungen nebenbei bemerkt sei.

fluß ist dann von anderen Forschern, besonders von Martin H. Fischer und seinen Mitarbeitern, an sehr verschiedenartigem Material ebenfalls festgestellt worden. In einer gleichzeitig in den „Kolloidchemischen Beiheften“ erscheinenden Arbeit des einen Verf. (K.) wird diese Frage besonders eingehend und mit gleichem Resultat diskutiert.

Während seiner Tätigkeit an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (1918/19) wurde der eine der Verf. (O.) anlässlich der erwähnten Geschmacksproben auf die Parallele zwischen Geschmacksempfindung und Quellung durch Säuren wieder aufmerksam und beschloß die Frage näher zu untersuchen. Ueber den ersten Teil dieser Arbeit, die eingehende systematische Untersuchung des Einflusses von ca. 60 organischen Säuren auf das Quellungsvermögen der Gelatine wird der zweite Verf. (K.) gleichzeitig in den „Kolloidchemischen Beiheften“ berichten. Diese Untersuchung wurde in den Jahren 1919/20 ausgeführt. Die vorliegende Mitteilung über die Anwendung dieser Resultate auf das Geschmacksproblem hat indessen nur vorläufigen Charakter und zwar besonders aus folgenden Gründen: Schon die rein kolloidchemische Untersuchung hat gezeigt, daß der Einfluß von Säuren auf die Wasseraufnahme eines Eiweißgels ein recht verwickelter Vorgang ist, bei dem z. B. je nach der Konzentration der Säure einer von mindestens vier Teilvorgängen (Hydratation, Peptisation, Hydrolyse und Koagulation) die Vorhand haben und das Endresultat, die vom Gel aufgenommene Flüssigkeitsmenge, bestimmen kann. Auch der Einfluß der Temperatur ist ebenso interessant wie verwickelt. Es gibt z. B. ein innerhalb weniger Grade gelegenes Optimum des quellungsfördernden Einflusses, das je nach Säure und Säurekonzentration verschieden ist. Für eine sicher begründete Theorie des sauren Geschmacks wären z. B. Quellungsversuche bei 37° bzw. viskosimetrische Messungen wünschenswert (auf deren engen Zusammenhang mit den Quellungsvorgängen übrigens ebenfalls 1905 von einem der Verf. zuerst aufmerksam gemacht wurde). Sodann aber besteht die Möglichkeit, auch die psychologischen Messungen der sauren Geschmacksempfindung zu verfeinern, wie dies von Th. Paul und seinen Mitarbeitern neuerdings für die süße Geschmacksempfindung getan worden ist⁴⁾. Genauere Zahlen in beiderlei

Hinsicht wären also sehr zu begrüßen. Immerhin lassen die im folgenden kurz beschriebenen Tatsachen schon jetzt keinerlei Zweifel über den sehr engen Zusammenhang zwischen Geschmack und quellungsförderndem Einfluß der Säuren. Schließlich erschien aber eine Veröffentlichung dieser schon seit ca. zwei Jahren vorliegenden Resultate darum angemessen, weil H. Schade in einem kürzlich erschienenen vortrefflichen Buche (Die Anwendungen der physikalischen Chemie in der inneren Medizin, Dresden 1921, 433) Gedanken äußert, die den hier vorzutragenden in gewisser Hinsicht nahe kommen.

3. In der gleichzeitig in den „Kolloidchemischen Beiheften“ erscheinenden Arbeit über die Quellungserscheinungen unter dem Einfluß von Säuren wird gezeigt, daß sich der Einfluß der Säurekonzentration auf das Quellungsvermögen im Gebiet nicht zu großer Konzentrationen recht genau darstellen läßt durch die übliche zweikonstantige Exponentenformel

$$x = q \cdot c^n.$$

Hierin ist x das Maß für die Quellbarkeit (Quellhöhe), c die Säurekonzentration, die Konstante q ein Maß für die absolute Förderung der Quellung durch die betr. Säure (spezifische Quellbarkeit) und n ein Maß für die spezifische Krümmung der Quellungskonzentrationskurve (spezifischer Quellungsanstieg). Diese zwei Konstanten haben für jede Säure unter den betreffenden Versuchsbedingungen ihre charakteristischen Zahlenwerte. Es hat sich nun gezeigt, daß zwischen den Schwellenwerten des sauren Geschmacks (nach E. Bohnen) und den Konstanten q , der spezifischen Quellbarkeit in den betreffenden Säuren, ein enger Zusammenhang besteht, nicht jedoch zwischen den Geschmackswerten und den Werten des Exponenten n . Ob bei Quellungstemperaturen von 37° auch in letzterer Hinsicht Beziehungen auftreten, ist noch zu untersuchen.

Folgende Tabelle I sowie Fig. 1 zeigen diesen Zusammenhang. Man findet, daß mit steigenden Schwellenwerten für den sauren Geschmack auch die Quellungskonstanten q steigen: Je größer der quellungsfördernde Einfluß einer Säure (auf Gelatine) ist, um so größer muß die H-Ionenkonzentration sein, um die erste saure Geschmacksempfindung hervorzurufen. Der quellungsfördernde Einfluß einer

⁴⁾ Wie Herr Geheimrat Paul dem einen Verf. mitteilte, besteht in der Tat die Absicht, dies in der

Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie zu tun. Vgl. Th. Paul, Zeitschr. f. Elektroch. 1921; Novemberheft.

Säure wirkt der Empfindung ihres Geschmacks entgegen.

Tabelle I.

Zusammenhang zwischen dem Schwellenwert des Geschmacks und den Quellungskonstanten von Säuren.

| Säure | Schwellenwert [H ⁺]mg/l=c ₁ | Quellungskonstanten | |
|-------------------------|---|---------------------|---------|
| | | q | n |
| 1. Buttersäure . . | 0,08 | 39,4 | 0,83 |
| 2. Propionsäure . . | 0,2 | 39,8 | 0,655 |
| 3. Essigsäure . . | 0,2 | 40,9 | 0,878 |
| 4. Bernsteinsäure . . | 0,2 | 46,6 | 0,891 |
| 5. Weinsäure . . | 0,3 | (54,8) | (1,052) |
| 6. Ameisensäure . . | 0,3 | (72,8) | (0,467) |
| 7. Apfelsäure . . | 0,4 | 45,6 | 1,152 |
| 8. Zitronensäure . . | 0,5 | 50,1 | 1,062 |
| 9. Milchsäure . . | 0,5 | 50,5 | 0,864 |
| 10. Monobromessigsäure | 0,7 | 54,1 | 1,198 |
| 11. Monochloressigsäure | 0,8 | 53,8 | 1,170 |
| 12. Salzsäure . . | 1,0 | 56,3 | 1,055 |
| 13. Salpetersäure . . | 1,2 | 60,0 | 0,965 |

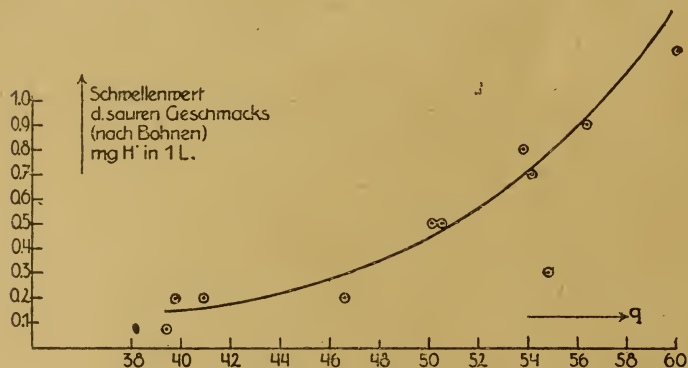


Fig. 1

Tabelle II.

| Nr. | c ₁ | q | K | Δ |
|-----|----------------|--------|---------|-----|
| 1. | 0,08 | 39,4 | 54 | -1 |
| 2. | 0,2 | 39,8 | 48 | -7 |
| 3. | 0,2 | 40,9 | 50 | -5 |
| 4. | 0,2 | 46,6 | 57 | +2 |
| 5. | 0,3 | 54,8 | 63 | +8 |
| 6. | 0,3 | (72,8) | (84) | (-) |
| 7. | 0,4 | 45,6 | 51 | -4 |
| 8. | 0,5 | 50,1 | 55 | 0 |
| 9. | 0,5 | 50,5 | 55 | 0 |
| 10. | 0,7 | 54,1 | 57 | +2 |
| 11. | 0,8 | 53,8 | 55 | 0 |
| 12. | 1,0 | 56,3 | 56 | +1 |
| 13. | 1,2 | 60,3 | 59 | +4 |
| | | | Mittel: | |
| | | | 55 | |

$$\Sigma(+)^2 = 91 \sim \Sigma(-)^2 = 89.$$

Eine Ausnahme von dieser Regel macht einstweilen die Ameisensäure und vielleicht auch noch die Weinsäure. Die Werte für die anderen Säuren liegen unregelmäßig um die in Fig. 1 gezeichnete Mittelkurve.

4. Das Zutreffen der genannten Beziehung läßt sich weiterhin erhärten durch eine annähernd quantitative rechnerische Darstellung der obigen Zahlen. Die Schwellenwerte (c₁) sind mit den Quellungskonstanten (q) verknüpfbar durch die Gleichung

$$q = k \cdot c_1^m = 55 \cdot c_1^{0,12}.$$

Tabelle II gibt die Berechnung der Konstantenwerte; die einzelnen Säuren sind nur der Nummer nach bezeichnet⁵⁾. Man sieht, wie die k-Werte in der Tat, abgesehen von Nr. 5 (und 6), annähernd konstant sind, bzw. unregelmäßig um den Mittelwert 55 schwanken. Um den Grad der „Zufälligkeit“ dieses Schwankens zu zeigen, sind von den Abweichungen vom Mittel die Summen der positiven und negativen Fehlerquadrate gebildet worden; sie betragen 91 zu 89, sind also in der Tat annähernd gleich groß. Im übrigen zeigt schon die Spalte c₁, daß es sich bei der Ungenauigkeit der in ihr enthaltenen psychologischen Zahlen hier nur um eine annähernde quantitative Prüfung handeln kann. In diesem Sinne besteht über das Zutreffen der aufgestellten Beziehungen kein Zweifel. Hervorzuheben ist dabei, daß die c₁-Werte zwischen 0,08 und 1,2, die q-Werte zwischen 39,4 und 60,0, in beiden Fällen also recht erheblich variieren.

5. Voranstehende Zahlen zeigen, daß eine Förderung der Quellung (zunächst der Gelatine, vermutlich aber auch der Zellelemente der Geschmacksknospen) der Stärke des sauren Geschmacks entgegenwirkt. Oder umgekehrt: Schwach quellende Säuren schmecken schon in kleineren Konzentrationen deutlich saurer als stark quellende. Man kann nun fragen, wie die Geschmackswerte saurer Salze oder aber diejenigen von Salzsäure-Gemischen, wie wir sie in den bekannten Pufferlösungen vor uns haben, sich zu den Einflüssen dieser Stoffe auf die Quellung verhalten. Fangen wir bei letzteren Erscheinungen an, so wissen

⁵⁾ Natürlich läßt sich obige Gleichung auch umformen in $c_1 = k_1 \cdot q^{\frac{1}{m}}$, doch ergeben sich dann für die Rechnung unbequem kleine Konstantenwerte.

wir dank zahlreicher, wiederum besonders von Martin H. Fischer angestellter Versuche, daß praktisch alle Salzzusätze zu Säuren entquellend wirken. Ist der hier entwickelte Zusammenhang zwischen saurem Geschmack und Quellbarkeit von größerer Tragweite, so sollten saure Salze oder aber Puffergemische saurer schmecken als reine Säurelösungen von gleicher H-Ionenkonzentration.

Dies ist nun tatsächlich der Fall. Zunächst wurde schon eingangs der Befund von E. Bohnen erwähnt, daß Weinstein bereits bei 0,06 mg H-Ion im Liter deutlich sauer schmeckt, während der Schwellenwert der zugehörigen Weinsäure erst bei 0,3, also bei fünfmal höherer Konzentration liegt. Noch überzeugender ist aber ein Versuch E. Bohnen's mit einem Puffergemisch von Essigsäure-Azetat. Dieses bestand aus 0,0262 g Mol Essigsäure und 0,0121 g Mol Kaliumazetat und besaß im Liter eine aktuelle H-Ionenkonzentration von 0,035 mg Ion in 1 Liter. Bei der Geschmacksprobe wurde diese Lösung als „ungenießbar sauer“ bezeichnet, während eine reine Essigsäurelösung von gleicher H-Ionenkonzentration überhaupt noch keinen sauren Geschmack erkennen läßt. (Schwellenwert = 0,2 mg Ion in 1 Liter.) Die Verfasser möchten in diesen Resultaten einen besonders drastischen Hinweis auf den engen Zusammenhang zwischen Quellungserscheinungen und saurem Geschmack erblicken.

6. Die gefundenen Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Quellungsgrad ergeben auch gewisse neue Gesichtspunkte für die Betrachtung der bekannten Frage nach der Entsäuerung des Weines. Obschon es nach den Arbeiten von Th. Paul und A. Günther, C. von der Heide und W. J. Baragiola u. a.⁶⁾ feststeht, daß nicht die titrierbare Säure, vielmehr der Gehalt an H-Ionen „in erster Linie“ für den sauren Geschmack verantwortlich zu machen ist, ergeben sich im einzelnen doch noch mancherlei Unklarheiten bei der Beurteilung dieser Frage allein vom Standpunkte der Dissoziationslehre — wie übrigens von Th. Paul und seinen Schülern selbst hervorgehoben wird. Im Sinne der hier gefundenen kolloidchemischen Beziehungen erscheinen solche Inkongruenzen zwischen den einfachen Forderungen der Dissoziationstheorie und den

praktischen Geschmacksresultaten eher verständlich. Während z. B. durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Anion die Dissoziation und damit der H-Ionengehalt zurückgedrängt wird, folgt hieraus entsprechend den hier gefundenen kolloidchemischen Beziehungen keineswegs mit Notwendigkeit auch eine Verringerung des sauren Geschmacks. Es ist sehr gut möglich, daß durch die entquellende Wirkung eines Zusatzes z. B. von Dikaliumtartrat zum Wein das Quellungsvermögen des Weines verringert wird, und daß damit gerade umgekehrt wie erwartet eine Verstärkung des sauren Geschmacks eintritt. Von vornherein läßt sich nicht entscheiden, ob die Dissoziations- oder die Quellungsänderung die Ueberhand bekommt.

Des weiteren regt die kolloidchemische Betrachtungsweise an, auch den Säureanionen, richtiger vielleicht den spezifischen Eigenschaften der verschiedenen im Weine auftretenden Säuren überhaupt, wieder besondere Beachtung zu schenken. Aus Tabelle I kann man z. B. folgern, daß von zwei Weinen mit gleichem Gehalt an freien H-Ionen derjenige saurer schmecken wird, der einen relativ größeren Prozentsatz der zu Anfang der Tabelle stehenden Säuren enthält [Essig-, Bernstein-, Weinsäure, oder gar Butter- und Propionsäure]⁷⁾. Umgekehrt sollte bei gleichem freien H-Ionengehalt ein milchsäurereicher Wein milder schmecken als ein milchsäurearmer. Die qualitative Untersuchung der im Wein enthaltenen Säuren bekommt dadurch ein neues Interesse, daß diesen qualitativen Befunden quantitative Charakteristika, nämlich die Quellungskonstanten, zur Seite gestellt werden können.

Was die Frage nach praktischen Maßnahmen zur Entsäuerung des Weines anbelangt, so würde die kolloidchemische Betrachtungsweise alle die Maßnahmen befürworten, die zu einer Vermehrung des spezifischen Quellungsvermögens des Weines führen⁸⁾. Wohlgemerkt handelt es sich nicht um eine Vermehrung des absoluten Quellungsvermögens; dies könnte ja einfach durch Konzentrationserhöhung der Säuren erreicht werden. Vielmehr würden nur solche Aenderungen kolloidchemisch entsäuernd wirken, welche bei

⁷⁾ Vorausgesetzt wird dabei, daß die Reihenfolge der Quellungskonstanten bei 37° usw. dieselbe bleibt.

⁸⁾ Das Wort „Quellungsvermögen“ wird hier wie üblich (obschon sprachlich nicht sauber) für die Beeinflussung der Quellbarkeit gebraucht, welche Gele in Berührung mit dem Wein zeigen würden.

⁶⁾ Th. Paul u. Ad. Günther, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt 23, 189 (1908); 29, 218 (1908); Zeitschr. f. Elektroch. 21, 80 (1915); C. v. d. Heide und W. J. Baragiola, Zeitschr. f. anal. Chem. 53, Heft 4 u. 5.

gleichem H-Ionengehalt das Quellungsvermögen des Weines für die Geschmacksknospen vermehren. Hierzu bieten sich zwei zunächst theoretische Möglichkeiten: Entweder müssen durch chemische Niederschlagsbildung, spezifische Adsorption usw. die etwa vorhandenen Säuren mit kleiner Quellungskonstante entfernt, oder aber durch chemische und biochemische Maßnahmen in Säuren von größerem spezifischen Quellungsvermögen umgewandelt werden. Eine dritte Möglichkeit ist ferner die chemische oder biochemische Umwandlung von Säuren in Aldehyde. Nach noch unveröffentlichten Versuchen des einen Verf. mit P. Wolski verbinden sich Aldehyde im Gegensatz z. B. zu Ketonen mit verschiedenen Biokolloiden, aber auch mit Zucker zu außerordentlich stark hydratisierten Komplexen. Ein höherer Gehalt an Aldehyden würde also das Quellungsvermögen des Weines steigern und im obigen Sinne *ceteris paribus* entsäuernd wirken. Ob die Schwefelung des Weines, die bei noch stattfindender Gärung nach den Untersuchungen von Müller-Thurgau und besonders von C. Neuberg zu einer Mehrausbeute an Aldehyd führt, von diesem Gesichtspunkte aus eine neuartige Bedeutung bekommt, vermögen die Verfasser nicht zu entscheiden. Allgemein würde man vom kolloidchemischen Standpunkte einen solchen Wein „vollmundig“ nennen können, der bei kleinem H-Ionengehalt gleichzeitig ein großes Quellungsvermögen besitzt.

Schließlich sei hervorgehoben, daß direkte Quellversuche von Biogelen (Gelatine, bei höheren Temperaturen vielleicht Hautpulver) in verschiedenen Weinen, oder aber auch die empfindlichere Viskosimetrie von Sol-Wein-Gemischen möglicherweise unmittelbare Beziehungen zwischen Geschmack und Quellungsvermögen ergeben könnten. Auch bei der Deutung des schwierigen Zusammenhanges zwischen Geschmack und Ionengleichgewicht würde die gleichzeitige kolloidchemische Untersuchung der fraglichen Gemische vielleicht aufklärend wirken. Die oben gezeigten, sogar annähernd quantitativen Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Quellbarkeit geben diesen Vorschlägen Berechtigung.

7. Es erhebt sich weiterhin die Frage, welche Rolle Quellungserscheinungen bei dem physiologischen Reiz-Akt spielen, welcher die Geschmacksempfindung vermittelt. Nun ist ja seit Martin H. Fischer allgemein bekannt, daß die verschiedenartigsten Organe und Gewebe auf Säurebehandlung mit Quellung

reagieren. Auch bei gewissen histologischen Elementen von Nervenendigungen (Vater'sche Körperchen, Krause'sche Endkolben usw.) sind nach H. Schade (*loc. cit.*) und anderen Forschern solche Quellungsvorgänge bei Behandlung mit Säure beobachtet worden, während Alkalien umgekehrt einen grobkörnigen Ausfall bewirken. H. Schade neigt demgemäß zu der Ansicht, „die Entstehung dieser Geschmackswahrnehmungen — — — auf kolloide Quellungsvorgänge in den Nervenendorganen zurückzuführen“.

Obschon eine derartige Verknüpfung auf den ersten Augenblick naheliegt, möchten die Verfasser doch hier zu einiger Vorsicht raten. Zunächst quellen nicht alle Gewebelemente unterschiedslos in Säuren und koagulieren in Alkalien, sondern auch das genau Umgekehrte kann beobachtet werden. Es sei an Globulin-Gerinnung durch Säuren und an die nicht minder energische Quellung von Bindegewebe oder Gelatine in Alkali erinnert. Aber auch Nichtelektrolyte oder solche mit geringer oder amphoterer Dissoziation können quellend und entquellend wirken, z. B. Amine, Alkaloide, Alkohole, Zuckerarten, Harnstoff usw. Quellungs- und Entquellungsprozesse sind mit anderen Worten so allgemeine Vorgänge, die von so verschiedenartigen Ursachen gefördert und gehemmt werden können, daß es nicht recht angängig erscheint, eine so spezifische Erscheinung wie die des sauren Geschmacks auf ein so allgemeines Phänomen zurückführen zu wollen. Zum mindesten müßten ganz bestimmte histologische Elemente scharf definiert werden können, die nur in Säuren, nicht in Alkalien, ferner aber auch nicht bei Behandlung mit bitter schmeckenden Alkaloiden usw. quellen, ehe man berechtigt erscheint, Quellung und sauren Geschmack in obigen einfachen Zusammenhang zu setzen.

Aber auch die Ergebnisse voranstehender Abschnitte sprechen gegen die allzueinfache Auffassung, in der quellungsfördernden Wirkung von Säuren die nächste Stufe der physikalisch-chemischen Analyse der sauren Geschmacksempfindung zu sehen. Wir fanden ja gerade, daß die stärker quellenden Säuren weniger sauer schmeckten als die schwach quellenden, daß die Quellbarkeit der Intensität des Geschmacks entgegenwirkte, und daß durch Verringerung der Quellung, wie dies durch Neutralsalzzusatz möglich ist, eine erhebliche Steigerung der Geschmacksempfindung eintritt. Wenn also bei der Reizung der Geschmacks-

knospen durch Säuren eine Quellung eintritt (woran bezüglich gewisser histologischer Elemente nicht zu zweifeln ist), so wirkt diese Quellung nach unseren Resultaten nur hemmend auf den eigentlichen Akt der Geschmacksempfindung.

Wir möchten daher einstweilen die Frage, welche chemischen oder physikalisch-chemischen Vorgänge zwischen Säuren und Nebensubstanz zur Erscheinung des sauren Geschmacks führen, vorläufig offen lassen. In jedem Falle müssen es wohl spezifischere Beziehungen sein als die Aenderungen des Wasserbindungsvermögens der Nervenendigungen. Wohl aber kann man darauf hinweisen, daß eine Quellung der perzipierenden Gewebelemente offenbar auch im Sinne einer Verdünnung bzw. in einer Lockerung, Entfernung und Vermehrung der Reaktionsflächen wirken kann. Kolloidchemisch gesprochen würde eine solche Quellung mit einer Steigerung der Zerteilung der betreffenden Kolloide einhergehen. Stellt man sich nun vor, daß zur ersten Perzeption des sauren Geschmacks ein bestimmter absoluter Betrag einer chemischen oder adsorptiven Säure-Biokolloid-Verbindung entstehen muß, der gleichzeitig in einen bestimmten minimalen histologischen Raum gespeichert sein muß, so erscheinen die gefundenen Zusammenhänge eher verständlich. Bei einer durch Quellung dilatierten Nervenendigung wäre die Säure-Kolloidverbindung auf einen zu großen Raum verteilt, um den fraglichen Prozeß einleiten zu können. Umgekehrt würde durch Entquellung wie bei Neutralsalzzusatz schon eine relativ kleinere Menge der fraglichen Verbindung um das Nervenende herum zu so hoher Konzentration gebracht werden können, daß der absolute Schwellenwert erreicht wird. Man könnte hier auch daran denken, daß wasserärmere Zellelemente stärker Säure chemisch oder adsorptiv binden können als solche in stark gequollenem Zustande. Im Sinne dieser Auffassung erscheinen die Quellungsvorgänge bei Berührung mit Säuren eher als Nebenerscheinungen, welche die quantitative Seite der Frage der Empfindlichkeit des Geschmackorgans regulieren. Mit dem spezifischen physiologischen Vorgang der sauren Geschmacksempfindung selbst würden sie nichts zu tun haben.

Zusammenfassend möchten also die Verfasser vorläufig die Ansicht vertreten, daß der saure Geschmack qualitativ das Resultat einer Wirkung der freien H-Ionen ist. Quantitativ wird die saure Geschmacksempfindung

jedoch nicht durch die H-Ionenkonzentration der Schmeckflüssigkeit reguliert, sondern vielmehr durch die Einflüsse der Säuren auf den Quellungszustand der Gewebekolloide. Letztere Einflüsse werden nicht durch die H-Ionenkonzentration der sauren Lösung maßgebend bestimmt. Sie müssen vielmehr, wie in den „Kolloidchemischen Beiheften“ näher gezeigt werden wird, vorläufig als spezifische Säurewirkungen registriert werden.

Zusammenfassung.

1. An Hand von Geschmacksproben aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie einerseits, von neu gewonnenen Quellungskonstanten andererseits, wird auf den Zusammenhang zwischen saurem Geschmack und quellungsförderndem Einfluß der Säuren hingewiesen.

2. Für beiderlei Erscheinungen ist die Konzentration der freien H-Ionen quantitativ nicht maßgebend.

3. Je stärker quellend eine Säure wirkt, um so größer ist die für den Schwellenwert des sauren Geschmacks erforderliche H-Ionen-Konzentration. Quellbarkeit und saurer Geschmack laufen einander antiparallel; stärker quellende Säuren schmecken weniger sauer als schwach quellende bei gleicher H-Ionen-Konzentration.

4. Die Reihen von Schwellenwerten und Quellungskonstanten laufen bei 13 Säuren (Ausnahme: Ameisensäure, ev. Weinsäure) einander nicht nur parallel, sondern können durch eine zweikonstantige Exponentengleichung mit einiger Annäherung quantitativ verknüpft werden.

5. Auch bei sauren Salzen und Puffergemischen zeigt sich obiger Zusammenhang zwischen saurem Geschmack und Quellbarkeit. Diese Lösungen schmecken erheblich saurer als ihre reinen Säuren von gleicher H-Ionenkonzentration — entsprechend der kolloidchemischen Regel, daß Salzzusatz die Säurequellung verringert.

6. Es werden einige Betrachtungen über die Entsäuerung der Weine und damit zusammenhängende Fragen von den hier gewonnenen kolloidchemischen Gesichtspunkten aus angestellt.

7. Es wird vorläufig die Ansicht entwickelt, daß der saure Geschmack qualitativ eine H-Ionenwirkung ist, quantitativ jedoch durch die gleichzeitigen Quellungserscheinungen der Gewebekolloide reguliert wird, die ihrerseits nicht von der H-Ionenkonzentration bestimmt sind.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Bigelow, S. L., u. C. S. Robinson, Einige Versuche zur Feststellung von osmotischem Druck mit Membranen von chemisch inaktivem Material. (Journ. of. Physic. Chem. 22, 99, 153, 1918.)

Schichtet man Wasser über Zuckerlösung, so wandert Wasser nach unten und Zucker nach oben. Bei Zwischenschaltung von gewissen Membranen überwiegt der erstere Effekt. Wie wirkt hierbei die Membran? — In der historischen Uebersicht wird hauptsächlich unterschieden zwischen den Sieb- und den chemischen oder Lösungs-Theorien. Letztere gipfeln in Kahlenberg's Ausspruch: „Wenn wir bedenken, daß ein so großes Molekül wie Kupferoleat schnell einen vulkanisierten Kautschuk durchdringt, und daß unter gleichen Bedingungen Zucker, AgNO_3 und LiCl nicht durchdringen, so muß uns dies zweifellos überzeugen, daß die Membran nicht als Sieb wirkt.“

Daß sie es trotzdem tut, versuchen die Verf. zu beweisen. Sie arbeiten allerdings mit ganz anderem Material [und gehen deshalb wohl ebenfalls zu weit, wenn sie daraus verallgemeinern. Ref.]. Sehr fein verteilte Kieselsäure, graphitischer und amorpher Kohlenstoff, metallisches Kupfer, Silber, Gold wurden zu Membranen so zusammengepreßt, daß die Porenweite annähernd 1μ betrug. Mit Zuckerlösung und Wasser konnten dann die gewöhnlichen osmotischen Effekte erzielt werden, und zwar um so stärker, je feiner die Poren waren. R. E. Lg.

Harned, H. S., Die Geschwindigkeit der Adsorption von Chlorpikrin und Tetrachlorkohlenstoff auf Holzkohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 372, 1920.)

Apparatur, welche eine Erhitzung der Holzkohle bis auf 1100° im Vakuum und die Wägung der auf der verhältnismäßig gasfreien Oberfläche adsorbierten Gase (von hohem Molekulargewicht) bei konstantem Druck gestattet. Bestätigung der schon von anderen gefundenen Tatsache, daß selbst ein Erhitzen im Vakuum auf 1200° die Holzkohlenoberfläche nicht absolut gasfrei macht. Aber es tritt dann doch stark die von Keyes und Finklestein (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 604, 1919) beobachtete anfängliche Verzögerung in der Adsorption zurück. Stützen für die Richtigkeit von Langmuir's Theorie von der einmolekularen Gasschicht (Koll.-Zeitschr. 27, 197, 1920). Sobald jedoch Spuren von fremden Gasen die Geschwindigkeit vermindern, bedarf Langmuir's Formel einer Abänderung. [Ueber den Einfluß der Verunreinigungen auf die Gasadsorption vgl. auch Bohart, Herbst u. a. Es ist bemerkenswert, daß bei der Adsorption aus Flüssigkeiten Verunreinigungen der Kohle so oft wegen ihrer steigenden Wirkungen erwünscht sind. Aber dies gehört dann noch mehr ins Gebiet der klassischen Chemie, als die von Langmuir entwickelten Anschauungen. Ref.] R. E. Lg.

Jünger, E., Der tote Raum bei chemischen Reaktionen. (Pharmazeut. Ztg. 66, 405, 1921.)

Liebreich hatte 1890 an die Einwirkung der Oberflächenspannung auf die darunterliegende Flüssigkeitsschicht gedacht, wenn in dieser die Bildung einer Chorumulsion aus Chloral durch Alkalien ausbleibt. Verf. führt die Erscheinung auf eine Verdunstung des Chloroforms zurück. R. E. Lg.

Barlot, Ueber die Verdrängung der Metalle in Salzlösungen. (Compt. rend. 172, 378, 1921.)

Bildung von metallischen Kupferdendriten in Filtrierpapier, wenn man dieses mit CuCl_2 getränkt und ein Stückchen Zink aufgelegt hatte. R. E. Lg.

Bohart, G. S., u. E. Q. Adams, Einige Ausblicke auf das Verhalten von Holzkohle zu Chlor. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 523, 1920.)

Ziemliche Schwankungen im Cl -Absorptionsvermögen einer Holzkohlenart konnten auf das Schwanken des Feuchtigkeitsgehalts des Cl -beladenen Gasstroms zurückgeführt werden. Aber die Schwankungen bei Verwendung zweier Kohlearten können noch viel größer sein. Eine direkte Beziehung zur Porosität der Kohle ließ sich dabei nicht erkennen. Die Fähigkeit der verschiedenen Holzkohlen zur katalytischen HCl -Bildung aus Cl und Wasser geht annähernd parallel dem Cl -Absorptionsvermögen. Auf die HCl -Bildung und -Bindung auf der Kohle ist natürlich der Wassergehalt des Gases von wesentlichem Einfluß. [Vgl. Herbst, Biochem. Zeitschr. 118, 103, 1921.] Durch eine Chlorbehandlung und darauffolgendes Erhitzen bis zur Rotglut im Vakuum läßt sich die Oberfläche der Kohle derart reinigen, daß sie nun ein wenig mehr Chlor zu absorbieren vermag. R. E. Lg.

Lertes, P., Der Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten. (Zeitschr. f. Physik 6, 56, 1921.)

Stützen für die Born'sche Erklärung (Zeitschr. f. Physik 1, 22, 1920) der Anomalie, daß bei den Alkalimetallen nicht (wie sonst gewöhnlich) die Ionenbeweglichkeit mit abnehmendem Atomvolumen wächst: Die Lösungsmittel sind Dipolflüssigkeiten, die durch Ladungen der Ionen in der Nähe stark polarisiert werden und dadurch dem Wandern der Ionen einen Widerstand entgegensetzen. [Diese Theorie, welche an Stelle der Hydratationstheorie (vergleiche z. B. von Fürt h, Koll.-Zeitschr. 25, 212, 1919) treten will, welche von einer bloßen Richtung, nicht aber von einem Mitgeschlepptwerden einer Hülle von Wassermolekülen spricht, dürfte für die Kolloidchemie von Wichtigkeit werden. Wird in einer Gallerte diese Richtung der Wassermoleküle erschwert? Spielt der Dipolaffekt auch bei der Kataphorese eine Rolle? Beziehungen zu den Anschauungen von Langmuir und Harkin's werden sich ebenfalls entwickeln. Ref.] R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Hatschek, E., Anomale Liesegang-Bänderungen, durch Lichtwirkung erzeugt. (Proc. Royal Soc. A. 99, 496, 1921.)

1prozentige Agar-Gallerte mit 0,1prozentigem krist. Bleiazetat. Eine 0,5prozentige $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung diffundiert in die Gallerte (in einem Reagenzglas) hinein und erzeugt ausgezeichnete Bänderung. [Die Konzentrationen sind auffallend niedrig. Für PbJ_2 -Bänderung in 1 Proz. Agar fand Hatschek die besten Konzentrationen bei 2 bis 4 Proz. KJ in der Gallerte und 30 Proz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ darüber.] Bei den im hellen Zimmer entstehenden Präparaten war neben dem normalen noch ein täglicher Rhythmus bemerkbar. Nicht Wärmesondern Lichtschwankungen waren deren Schuld.

Wurde die rechte Hälfte eines Präparats kontinuierlich beleuchtet, die linke nicht, so konnte die rechte eine starke (allerdings seltsam aufgebaute) Bänderung zeigen, während diese auf der linken fehlte. Seitwärts zerstreutes Licht kann Uebergänge von rechts nach links vermitteln. Der Chemismus der Lichtwirkung ist besonders deshalb noch nicht geklärt, weil sich auch bei Verwendung des Monochromats eine starke Beeinflussung zeigt. Auf das Hineindiffundieren von $K_2Cr_2O_7$ in eine Agar-Gallerte ist Belichtung ohne Einfluß.

R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Brinkmann, R., u. E. van Dam, Eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonzentration in Ultrafiltraten und anderen proteinfreien Lösungen. (Ak. v. Wet., Amsterdam, Proceedings 22, Nr. 7 u. 8, 1920.)

Bisher hat man nur die H-Ionenkonzentration direkt bestimmt. Direkte Verfahren sind aber z. B. auch erwünscht wegen der Ca-Ionen. Im Serum kommt Ca nach Rona und Takahashi in drei Formen vor: Als Ca-Ion, als undissoziiertes Ca-Salz $Ca(HCO_3)_2$ und als kolloides Ca-Protein. Das Ca-Ion kann bestimmt werden, indem man soviel Oxalat zusetzt, bis infolge Erreichung des Löslichkeitsprodukts von CaC_2O_4 eine feine Trübung eintritt. Genauigkeit = 2–3 mg Ca im Liter. Andere Ionen stören nicht, solange CaC_2O_4 das am wenigsten lösliche Oxalat ist. So wurden in Uebereinstimmung mit Rona 22 mg Ca-Ionen in 1 Liter Ultrafiltrat von menschlichem Serum (bereitet nach de Waard, Arch. Néerl. d. Physiol. 2, 530, 1918) gefunden. Die Methode kann entsprechend auch für andere Ionen modifiziert werden. E. R. Lg.

Gauvin, R., Harnsteine. (Bull. des Sciences Pharmacol. 28, 260, 1921.)

Wahrscheinlich infolge irgendeiner Schutzkolloidwirkung versagt zuweilen der Oxalatsnachweis in den Steinen, wenn man sich der Methode mit Zusatz von Natriumazetat zur salzsauren Lösung bedient.

R. E. Lg.

Moore, Ch. J., W. H. Frey u. H. E. Middleton, Methoden zur Bestimmung des Gehalts an kolloidem Material in Böden. (Journ. Ind. Engin. Chem. 13, 527, 1921.)

Die eine beruht darauf, daß man ein trocknes Gas (Ammoniak) vom trocknen Kolloid adsorbieren läßt, die andere auf der Adsorption von echt gelösten Farbstoffen durch die wässrige Suspension. R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Comber, N. M., Die Ausflockung von Böden. (Journ. of Agricult. Science 10, 425, 1920.)

„Die Flockung von kleinen Bodenteilchen durch Kalk ist in der Praxis allgemein eingebürgert, aber sehr wenig theoretisch verstanden.“ Comber stellt zwei Böden nebeneinander, von denen der eine, ein Schlamm („silt“) sich aus seiner neutralen wässrigen Suspension durch Ca-Salze leicht ausflocken läßt, und der durch Zusatz von Alkali stabilisiert wird. Ein anderer, ein Ton, wird dagegen aus alkalischer Suspension viel leichter ausgeflockt als aus neutraler. „In

dieser Hinsicht verhält sich dieser Ton wie SiO_2 und gewisse andere sogenannte Emulsoide, und es wird vermutet, daß die Tonteilchen durch derartige Kolloide geschützt sind und daß sie sich deshalb als Emulsoide und nicht als Suspensionen verhalten.“ Ton als ein scheinbares Emulsoid schützt die in ihm enthaltenen größeren „suspensoiden“ Teile. „Man kann sich also manche Bodenteile vorstellen als große Kerne, umhüllt mit Teilchen, welche nach der Peripherie hin immer kleiner werden. Der Ton außen prägt dann dem Ganzen seinen „emulsoiden“ Charakter auf“, [der ihm nach dem obigen selber erst wieder durch Kolloide aufgeprägt ist. Ref.] „Feine Schlammböden werden durch $Ca(OH)_2$ nicht ausgeflockt, weil der verhältnismäßig geringe Gehalt an emulsoiden Ton nicht hinreicht, um die große Oberfläche der suspensoiden Schlammteilchen zu schützen.“

R. E. Lg.

Laughlin, G. F., Zinkkarbonat- und verwandte Kupferkarbonatlager zu Ophir, Utah. (U. S. Geol. Survey, Bullet. 690 A. 1917.)

Der eisenhaltige Smithsonit (Zinkkarbonat) tritt hier in ausgesprochen lamellarer Struktur auf: 1 bis 8 mm breite Lamellen, welche durch schmalere getrennt sind, in welchen sich Kupfer-, Zink-, Eisen- oder Manganminerale finden. Das Erz entstand durch Verdrängung von Kalkstein. Das durch Oxydation von Zinksulfid entstandene Zinksulfat drang von zahlreichen Spalten ein und gab Anlaß zu rhythmischen Fällungen. In einer Anzahl von Abbildungen sind die infolge der Spalten entstehenden komplizierten Bänderungsstrukturen veranschaulicht.

In anderen Erzlagern findet man den durch Verdrängung von Kalkstein entstandenen Smithsonit oft dicht, ungebändert. Es war hier also mehr eine Verdrängung Volum für Volum möglich, während sie in Ophir Molekül für Molekül erfolgte, was Lückenbildungen zur Folge haben mußte. Letzteres stehe auch in Beziehung zu der rhythmischen Fällung. — In den anderen Fällen habe die Zinksulfatlösung wahrscheinlich einen Gehalt an Zinkbikarbonat gehabt.

Der gebänderte Smithsonit ist teilweise unter Erhaltung der Struktur durch eindringende Kupferlösungen in Malachit umgewandelt worden.

R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Bethe, A., Nervenpolarisationsbilder und Erregungstheorie. (Pflüger's Arch. 183, 289, 1920.)

Leitet man durch einen lebenden Froschnerven mittelst NaCl-Tonelektroden einen Strom, so bleiben bei nachfolgender Toluidinblau-Färbung die Achsenzylinder an der Anode farblos; an der Kathode werden sie dunkler als normal. Beim abgetöteten oder narkotisierten Nerven bleibt dieses „Polarisationsbild“ fast oder ganz aus. Obgleich man ähnliche Bilder auch an einem elektrisch durchströmten Gelatinegallertstreifen erhält, werden die Polarisationsbilder der Nerven als der Ausdruck einer Lebenserscheinung bezeichnet.

Auch an ihnen ist die antagonistische Wirkung der K- und Ca-Ionen auf die Biokolloide zu beobachten: „Der Fortfall der Polarisationsbilder durch Absterben oder Narkose des Nerven und ihre Abschwächung durch K-Ionen (vergleiche auch Seemann, Zeitschr. f. Biol. 51, 310, 1908) kann durch Membranauflockerung erklärt werden, andererseits ihre Verstärkung durch Ca-Ionen und andere mehrwertige Kationen durch Membranver-

dichtung. Die Verstärkung der primären Färbbarkeit an der Kathode wird auf innere Säurebildung (durch Membranpolarisation), die Verminderung an der Anode auf Alkalibildung zurückgeführt.“ R. E. Lg.

Bürker, K., Ueber die Notwendigkeit exakter absoluter Hämoglobinbestimmungen und Erythrozytenzählungen. (Münch. med. Wochenschr. 68, 571, 1921.)

Im absoluten Hämoglobin- und Erythrozytengehalt des Blutes von Mensch und verschiedenen Säugetieren und Vögeln besteht ein ziemlicher Unterschied. Die Hämoglobinmenge wird dagegen fast gleich, wenn man sie auf die Einheit der Oberfläche der Erythrozyten berechnet. R. E. Lg.

Collander, R., Versuche zum Nachweis elektroosmotischer Vorgänge bei der Plasmolyse. (Pflüger's Arch. 185, 224, 1920.)

Gemeint ist die „negative Osmose“, bei welcher der Flüssigkeitsstrom von der konzentrierteren zur verdünnten Lösung gerichtet ist, und für deren Erklärung H. Freundlich (Koll.-Zeitschr. 18, 11, 1916) das Zirkulieren von elektrischen Lokalströmen innerhalb der Membran in den Poren und der Wandsubstanz angenommen hatte. — Girard (Compt. rend. 156, 1401, 1913; Compt. rend. Soc. Biol. 74, 520, 1913; 76, 1914) glaubte, solche an Erythrozyten festgestellt zu haben. Nach Höber (Physik. Chem. d. Zelle 1914, 254) sind jedoch Girard's Beobachtungen vieldeutig. Denn die von ihm beschriebene Wirkung der H- bzw. OH-Ionen kann durch ihre quellende bzw. entuellende Wirkung auf die Zellkolloide erklärt werden, und ein scheinbarer Antagonismus zwischen OH- und La- oder Ce-Ionen beruht vielleicht nur auf der Bildung von schwerlöslichen Hydroxyden. Collander stellt fest: Kapillaraktive Elektrolyte (Säure, Al- und La-Salze, Natriumzitrat), welche bei der Anwendung von Membranen aus totem Material besonders auffällige abnorme Osmosen veranlassen, verhalten sich bei der Plasmolyse von Rhoeo-Zellen normal. Vielleicht beruht dies auf der Schwäche der Diffusion durch die Plasmahaut. — Auch Stern (Ber. Deutsch. Bot. Ges. 37, 334, 1919) hatte bei Pflanzenzellen keine sicheren negativen Osmosen erhalten können. R. E. Lg.

Bresslau, E., Die experimentelle Erzeugung von Hüllen bei Infusorien als Parallele zur Membranbildung bei der künstlichen Parthenogenese. (Naturwiss. 1921, Heft 4.)

Kolpidien, mit Lösungen von Trypaflavin, Neutralrot, Methylenblau, Kresylblau behandelt, bilden um sich eine Hülle, die sich mit dem Farbstoff tingiert. Wirkt der Farbstoff nicht so giftig, daß er eine Abtötung des Tieres herbeiführt, so können die Tiere aus der Hülle (die gewöhnlich das vor dem Zellmund gelegene Vorderende frei ließ) ausschlüpfen. Auch mit Tusche bilden sich solche Hüllen. Diese sind aber nicht, wie die vorgenannten, aus einer fast homogenen Gallerte aufgebaut, sondern aus lauter einzelnen stäbchenförmigen Elementen von 9μ Länge und 3μ Dicke. Da kolloide Kohlenlösung nicht so wirkt, muß das in der Tusche vorhandene Schutz-Emulsoid der die Hüllenbildung auslösende Faktor sein.

Bei den Farbstoffen quillt die aus dem Colpidium in Gestalt zahlreicher leicht quellbarer Tröpfchen austretende Hüllsubstanz zu der homogenen Gallerte auf. Das in der Tusche im Ueberschuß enthaltene Schutzkolloid umhüllt dagegen jedes dieser Tröpfchen im Augenblick seines Austritts. Dadurch die Röhrchenform.

Eine aus Lampenruß und den Na-Salzen der Lysalbin- oder Protalbinsäure hergestellte Tusche war

an sich nicht hüllenbildend. Aber Zusatz aller jener Substanzen, die zur experimentellen Erzeugung der sogen. Befruchtungsmembran bei der künstlichen Parthenogenese geeignet sind, führt dazu. Z. B. Chloroform, Benzol, Saponin, Jod, AgNO_3 , Phosphorwolframsäure. Bei den Versuchen mit Fettsäuren mußte auf die hemmende Wirkung der H-Ionen Rücksicht genommen werden, welche J. Loeb schon bei der künstlichen Parthenogenese beobachtet hatte. Wie dort bei den Seeigeleiern kann auch hier eine Erwärmung auf 35° zur Hüllenbildung führen.

Die Membranbildung wird als ein Entmischungsprozeß aufgefaßt. R. E. Lg.

Collip, J. B., Die subarachnoidale und intraarterielle Gabe von Natriumbikarbonat und anderen Elektrolyten. (Amer. Journ. of Physiol. 52, 483, 1920.)

Möglichkeit der Erzeugung von Tetanie dadurch. Diese kann aufgehoben werden durch CaCl_2 -Gaben. Eine der Ursachen der Tetanie scheint eine Störung des Kationen- (besonders des Ca-) Gleichgewichts im Gehirn und Rückenmark zu sein. [Auch hier dürfte eine kolloidchemische Deutung möglich sein. Ref.] R. E. Lg.

Collip, J. B., Osmotischer Druck des Gewebes, bestimmt mittelst der kryoskopischen Methode. (Journ. of Biol. Chem. 42, 221, 1920.)

Die osmotischen Drucke der Gewebe (die untereinander verschieden sind) sind höher als diejenigen von Blut und Lymphe. Der Gehalt an Elektrolyten ist im Gewebe geringer, derjenige an Nichteлектроlyten größer. [Im Anschluß an die Arbeiten von J. Loeb könnte man an ein Donnan-Gleichgewicht denken, bedingt durch den höheren Gehalt des Gewebes an Kolloiden. Ref. hat aber wiederholt (vergleiche Beitr. Koll. d. L. 74) darauf hingewiesen, daß unter gewissen Bedingungen ein Elektrolyt bei Gegenwart von Kolloiden weniger wirksam ist als bei deren Abwesenheit. Hier sind also jedenfalls noch Abänderungen des Donnan-Gesetzes notwendig, wobei man nicht allein an Adsorptionen auf dem Kolloid oder an chemische Verbindungen im Sinne von Loeb zu denken hätte. Es ist auch zu beachten, daß es sich bei der Collip'schen Bestimmung bzgl. des Gewebes weit mehr um eine Bauschanalyse handelt als bei den Körperflüssigkeiten. Auch an die ständige CO_2 -Produktion der Gewebszellen und vieles andere müßte man denken. Ref.] R. E. Lg.

Collip, J. B., Aufrechterhaltung des osmotischen Drucks innerhalb des Kerns. (Journ. of Biol. Chem. 42, 227, 1920.)

Trotz einiger Bedenken, welche der Methode von Macallum zum angeblich histologisch richtig orientierten Nachweis von löslichen anorganischen Elektrolyten entgegenstehen, wird das Verfahren in modifizierter Form angewandt, um nachzuweisen, daß der Zellkern frei ist von Chloriden, Phosphaten, Karbonaten und Kalium. Verwendung von 10μ dicken Gefrierschnitten, die ohne vorhergehende Auftauung in das abgekühlte Reagens (AgNO_3 oder Natriumkobaltinitrit) gebracht werden.

Es wird die Frage aufgeworfen, wie trotz dieses Defizits an Nichteлектроlyten das osmotische Gleichgewicht des Kerns mit dem Zytoplasma bestehen kann. [Besteht denn dieses wirklich? Beruht nicht ein wesentlicher Teil der Lebensvorgänge darauf, daß ständig zwischen Kern und Zytoplasma, zwischen Zelle und Umgebung Konzentrationsgefälle geschaffen werden durch Demaskierungen, CO_2 -Entwicklung usw.? Das

Dynamische spielt mindestens eine gleich große Rolle wie die Membranangelegenheiten. Ref.] Auch hier wird ein Ueberschuß von Nichtelektrolyten und organischen Elektrolyten im Kern dafür verantwortlich gemacht.
R. E. Lg.

Collip, J. B., Osmotischer Druck von Serum und Erythrozyten bei verschiedenen Vertebratentypen, bestimmt nach der kryoskopischen Methode. (Journ. of Biol. Chem. 42, 207, 1920.)

In den Erythrozyten ist derselbe geringer als im Gesamtblut und Serum.
R. E. Lg.

Doessekker, K., Beitrag zur Kenntnis der Kalkablagerungen, mit spezieller Berücksichtigung der sog. verkalkten Epitheliome der Haut. (Arch. f. Dermat. 129, 260, 1921.)

Bei den Erklärungsversuchen auch für diese pathologischen Ca-Fällungen werden die kolloidchemischen Theorien von Pauli u. a. bevorzugt. Dabei wird der prinzipielle Unterschied zwischen den pathologischen und physiologischen Kalkablagerungen erwähnt, jedoch nicht zu deuten versucht: Bei den pathologischen befindet sich Kalkniederschlag fast immer innerhalb der Zelle, bei den physiologischen dagegen wohl niemals, sondern immer nur in der Interzellulärsubstanz. [Von der Zelle aus gesehen also endo- und exogene Reaktionen. Ref. hatte das Fehlen des Kalkniederschlags innerhalb der lebenden Zelle in Zusammenhang gebracht mit deren CO₂-Produktion. Bei abgestorbenen fehlt diese hemmende Säure. Es wird hier zwar eine Beobachtung von Hofmeister erwähnt, „daß auch gut lebensfähiges Gewebe zum mindestens eine temporäre Verkalkung ohne allzuweitgehende Schädigung verträgt“. Wahrscheinlich waren aber wohl die Zellen selbst hiervon nicht betroffen. Ref.]

Die pathologischen Kalkablagerungen zeigen sehr verschiedenen Dispersitätsgrad: Anfangend mit dem „tröpfchenförmigen Niederschlag von Kalksalzen im Protoplasma“, über sogen. Sandkörner, Schollen bis zu förmlichen Panzern.

„In der Regel liegt das Anfangsstadium der Kalkablagerung im Zentrum der verkalkenden Herde, gleichgültig, welche Zellnatur die Grundsubstanz des Herdes besitzt. Zuweilen geht aber auch die Verkalkung von mehreren Punkten zu gleicher Zeit aus, um später in einem gemeinsamen Punkt zu konfluieren.“ [Zur physikalisch-chemischen Deutung wäre die Feststellung wichtig, ob ein vollkommenes Zusammenwachsen erfolgt, oder ob die vom Ref., Koll.-Zeitschr. 28, 190, 1921, erwähnten Lücken bleiben.]

Bei den „oft merkwürdigen Beziehungen kalkhaltiger Gewebe zum Eisen“ neigt Verf. mit Gierke u. a. zur Deutung der „Eiseninhibition als sekundären Vorgang“. „In gewissen Fällen (vgl. Gigon) aber ist das gleichzeitige Auftreten von Ca- und Fe-Ablagerung nicht unwahrscheinlich.“ [Ist das Gewebe durch H-Ionenmangel zum Ca-Niederschlag disponiert, so gilt dieses auch für das Fe. Physikalisch-chemisch wird man also eher an Gleichzeitigkeit denken. Ref.]
R. E. Lg.

Francé, R. H., Neues über die Mimikry-Erscheinungen der Tiere und Pflanzen. (Kosmos 18, 169, 1921.)

Vergleich der bei rhythmischen Fällungen in Gallerten erzielbaren Strukturen mit den Bänderungen auf Schmetterlingsflügeln, auf dem Blütenblatt der Schwertlilie usw.
R. E. Lg.

Gray, J., Die Beziehung tierischer Zellen zu Elektrolyten. I. (Journ. of Physiol. 53, 308, 1920.)

Sowohl befruchtete wie unbefruchtete Forelleneier enthalten ziemlich viel Elektrolyten. Diese treten aus beim Absterben oder Beschädigungen, nicht aber nach der Befruchtung. Für intrazelluläre Kolloide wird das Ei nie durchlässig. Aus den Eibestandteilen können sämtliche Elektrolyte durch Dialyse entfernt werden. Die Proteine fallen dann aus. Das ist auch beim Absterben der Fall. Es handelt sich hauptsächlich um Globuline, die während des Lebens durch Neutralsalze in Lösung gehalten werden. „Der regelnde Faktor für den hohen Elektrolytgehalt der lebenden Zelle scheint in der Protoplasma-Membran zu liegen.“
R. E. Lg.

Gray, J., Die Beziehung tierischer Zellen zu Elektrolyten. II. (Journ. of Physiol. 54, 68, 1920.)

Lebende Forelleneier nehmen H-Ionen aus verdünnter HCl auf, ohne daß sich der Cl-Gehalt der Außenflüssigkeit ändert. Ein Kation, wahrscheinlich K, tritt dafür aus. Die Aufnahme des H-Ions durch die Zelle folgt den Gesetzen eines Adsorptionsvorgangs. Für die Herstellung des Gleichgewichts zwischen innen und außen ist die Membran im Sinne von J. Loeb verantwortlich zu machen.
R. E. Lg.

Gray, J., Die Beziehung der Spermatozoen zu gewissen Elektrolyten. II. (Proc. Roy. Soc. B. 91, 147, 1920.)

Wenn lebende Spermatozoen sich unter dem Einfluß eines Stromgefälles zum positiven Pol begeben, so ist dies auf einen gewissen H-Ionengehalt zurückzuführen. [Gray, Quart. Journ. Micr. Sc. 61, 119, 1915.] Dreiwertigen positiven Ionen (Ce Cl₃ oder La (NO₃)₃) gegenüber verhalten sich Suspensionen der Spermatozoen von Echinus miliaris in Seewasser wie negativ geladene Kolloide (Albumin oder Globulin). Die negative Ladung ist für ihr Beweglichsein notwendig. „Hängt die Möglichkeit der Befruchtung eines Eis teilweise ab von der Beziehung zwischen der Oberflächenladung des Eis und des Spermatozoons, so ist es möglich, daß manche Fälle von künstlicher Befruchtung eine einfache Erklärung finden.“
R. E. Lg.

Lillie, R. S., Ein einfacher Fall von Salz-Antagonismus bei Sternfisch-Eiern. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 783, 1921.)

An der Gallerthülle der Eier von Asterias Forbesii läßt sich der Antagonismus Na—Ca besonders leicht studieren: Bringt man sie aus dem Seewasser in reine isotonische NaCl-Lösung, so quillt die Gallerthaut und löst sich auf. Zusatz einer geringen CaCl₂-Menge verhindert das. (Ebenso verhindert CaCl₂ die durch NaCl bedingte Agglutination und Cytolyse der Eier.) Diese und ähnliche antagonistische Wirkungen sind bedingt durch die schützende Wirkung von wasserunlöslichen Salzen (Proteinen, Seifen) von Ca (oder anderen Metallen) mit den Kolloiden des Protoplasmas. Anscheinend ist ein bestimmtes Verhältnis von Ca und Na dazu nötig. Wird die Zelle in reine NaCl-Lösung gebracht, so treten wasserlösliche Na-Verbindungen an Stelle der unlöslichen Ca-Verbindungen, wodurch der Zusammenhang gelockert wird.

[Es ist fraglich, ob die Versuche von Meigs, Amer. Journ. of Physiol. 38, 456, 1915, welche Lillie erwähnt, etwas damit zu tun haben. Dieser stellte Membranen aus den Phosphaten von Ca und Mg in dünnen Zelloidinfolien her und schloß aus ihrer leichten Durchlässigkeit für lösliche anorganische Salze und Zucker auf Ähnlichkeit mit den Plasmamembranen.]

Für die Verfestigung kommt es wohl in der Hauptsache auf eine Bindung des Ca, wenn auch nur durch Nebenvaleenzen, an die Eiweißkörper an. In dieser Hinsicht wären auch die vom Ref., Beitr. z. e. Kolloidchemie d. Lebens“ 1909, 45, ausgesprochenen Ansichten zu modifizieren.] R. E. Lg.

Mac-Nider, W. M. de B., **Ueber den Einfluß des Alters eines Organismus in der Erhaltung des Säuren-Basen-Gleichgewichts.** (Science 49, 643, 1917.)

Bei dessen großer Bedeutung für die kolloidchemischen Theorien von M. H. Fischer u. a. ist die Feststellung von Wichtigkeit, daß ein jüngerer Organismus dies Gleichgewicht leichter zu erhalten vermag als ein älterer. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Rosenthal, W., **Phagozytose durch Endothelzellen.** (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther. I. 31, 372, 1921.)

Auch für Betrachtungen über die Aufnahme von Kolloiden in Zellen muß der Befund des Verf. von großer Bedeutung sein, daß die Gefäßendothelien aller Organe durch Phagozytose avirulente Kokken aufnehmen können. Diese Phagozytose ist sogar stärker als bei Wanderzellen. R. E. Lg.

Dozzi, L., **Klinische Untersuchungen über das kolloide Eisenhydroxyd.** (Gazz. d. Osped. e d. Clin. 41, 182, 1920.)

Bereitung nach Sabbatani mittelst FeCl_3 und Na_2CO_3 , dann in 0,9proz. NaCl-Lösung verteilt und einer fraktionierten Sterilisierung nach Koch unterworfen. Intravenös wird es vom Menschen ohne schädliche Nebenwirkungen vertragen und es wirkt günstig auf die blutbildenden Organe. R. E. Lg.

Hanzlik, P. J., u. C. M. Weidenthal, **Die Plasma- und Blutgerinnung durch thromboplastische Mittel in vitro und die Beständigkeit der letzteren.** (Journ. of Pharm. a. Exp. Ther. 14, 157, 1919.)

Während diese Gerinnungen bei Kephalin zwischen 0,06 bis 1 Proz. beschleunigt, darüber oder darunter aber verzögert werden, steigt bei den Thromboplastinen die Beschleunigung mit der Konzentration. Letztere wirken bis zu siebenmal stärker als Kephalin. R. E. Lg.

Hanzlik, P. J., H. T. Karsner u. J. Fetterman, **Anaphylaktische Erscheinungen durch thromboplastische Mittel.** (Journ. of Pharm. a. Exp. Ther. 14, 229, 1919.)

Bestätigung der Angabe von Lee und Minot (1917), daß gerinnungsbefördernde Stoffe, welche Eiweiß enthalten, dadurch gefährlich werden können. Kephalin scheint ziemlich ungiftig. R. E. Lg.

Heinz, **Intravenöse Injektion von Elektroferrol zur Bildung von unspezifischen Abwehrstoffen.** (D. med. Wochenschr. 1920, Nr. 52.)

Intravenöse Gaben des von v. Heyden hergestellten hochdispersen Fe-Präparats hatten sich beim Menschen gegen die verschiedenen Formen der Anämie bewährt. Im Anschluß an eine Angabe von Dahlenburg, daß bei der Kuh eine intravenöse Gabe von Elektroferrol prophylaktisch gegen Maul- und Klauenseuche wirke, wird angenommen, daß es das Knochenmark zur Bildung unspezifischer Abwehrstoffe reize. Andere kolloide Metalle sollen das auch vermögen. Aber bei dem Fe-Präparat sind weniger schädliche Nebenwirkungen zu befürchten. R. E. Lg.

Jacobj, W., **Pharmakologische Wirkungen am peripheren Gefäßapparat und ihre Beeinflussung auf Grund einer spezifischen Veränderung der Permeabilität der Zellmembranen durch Hydroxylionen.** (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 88, 333, 1920. — Münch. med. Wochenschr. 68, 385, 1921.)

Die an der Frostschwimmhaut unmittelbar zu beobachtende Wirkung des auf die Haut aufgetragenen Suprarenins auf die Arterien (Kontraktion und damit Unterbindung der Blutzirkulation) steigert sich außerordentlich, wenn man vorher Veronalnatrium aufgetragen hatte. Während sonst Suprarenin bei 1:3000 nicht mehr wirksam war, ließ sich jetzt bei 1:100000 noch eine deutliche Arterienkontraktion feststellen. Auch Strychnin wirkt so stärker. „Die Resorptionssteigerung muß als die Folge einer Permeabilitätsänderung der Epidermis aufgefaßt werden. Bei dieser Permeabilitätssteigerung erscheint zunächst weniger dem Veronal als vielmehr der Natriumkomponente und den durch sie unter Dissoziation und Hydrolyse freiwerdenden und zur Wirkung gelangenden Hydroxylionen die wesentliche Bedeutung zuzukommen, weil auch bei NaOH und Na_2CO_3 -Lösungen, sowie bei anderen anorganischen Alkaliverbindungen die sich abspaltenden OH-Ionen zu gleicher Resorptionssteigerung und Gefäßerweiterung führen.“ Die OH-Ionen wirken durch eine „Dekondensation der Kolloide des Zellprotoplasmas“. Um eine irreversible Aetzung handelt es sich nicht; denn eine Stunde nach Abspülen des Alkalis ist der normale Zustand wieder vorhanden.

Da bei anorganischen Alkalien eine größere Menge gebraucht wird, ist das Veronal nebenbei auch noch von Wirkung. Wahrscheinlich steigert es die Wasserdurchlässigkeit der Lipoidmembran. Auf diesem Wege kann auch Saponin die Resorptionsfähigkeit der Epidermis etwas steigern. R. E. Lg.

Kottmann, K., **Kolloidchemische Untersuchungen über Schilddrüsenprobleme.** (Schweiz. mediz. Wochenschr. 1920, Nr. 30.)

Kottmann glaubte gefunden zu haben (Corr.-Bl. f. Schweizer Aerzte 1917, Nr. 20, 29, 31; 1918, Nr. 10; 1919, Nr. 14), „daß das Serum Gravidar, verglichen mit anderen Sera und ganz besonders gegenüber dem fötalen Serum, das Eisen aus lockeren Adsorptionsverbindungen in auffallend rascher Weise mobilisiert“. Nun prüfte er, ob die Sera von verschiedenen Schilddrüsenzuständen charakteristische Variationen hinsichtlich der Beeinflussung kolloider Jodverbindungen erkennen ließen. Er versetzte 1 ccm Serum bei Dunkelkammerlicht mit 0,25 ccm 0,5proz. KJ-Lösung und 0,3 ccm 0,5proz. AgNO_3 -Lösung. Dann 15 Minuten Belichtung mit elektrischem Glühlicht und „Entwicklung“ mit 0,5 ccm einer 0,25proz. Hydrochinonlösung. Die mit verschiedenen Seris erhaltenen Unterschiede in der Verfärbung (Bräunung bis Schwärzung) will er zurückführen auf ein verschiedenes Dispergierungsvermögen für AgJ. [Von der Widergabe seiner Befunde an Basedow-, Kropfseris, nach Behandlung mit KJ oder Kalzium lactum usw. sei hier abgesehen, da Kottmann als Nicht-Photochemiker nicht ahnen kann, daß es selbst im Großbetrieb kaum möglich ist, zwei Silberhaloid-Emulsionen gleichen Dispersitätsgrad zu verleihen. — Zum Verständnis der Reaktion ist es wichtig, zu wissen, daß Kottmann mit einem AgNO_3 -Überschuß arbeitet; daß also eine „physikalische“ Entwicklung vorliegt. F. Merke, Schweizer. med. Wochenschr. 51, 200 (1921) will aus einer derartigen Entwicklungsverzögerung Schlüsse ziehen können auf einen KBr-Gehalt des Serums. Ref.] R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Meunier, L., Die Eigenschaften der Gelatine. (Chimie et Industrie 5, 642, 1921.)

Einerseits wurde Gelatinechlorid bereitet durch Lösen von Gelatine in HCl, andererseits Natriumgelatinat durch Lösen in NaOH. Neutralisiert man dann beide genau und salzt sie mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus, so ist der Niederschlag des ersteren unlöslich in kaltem Wasser, der der zweiten löslich. Nach einer Arbeit von J. Lloyd (Biochem. Journ. 1920) ist es wahrscheinlich, daß bei der Säurewirkung die verbindenden Gruppen die Ketonform $-\text{CO}-\text{NH}-$ annehmen, bei der Alkaliwirkung dagegen die Enolform $-\text{C}=\text{N}-$
 OH .

Handelsgelatine ist durch ihren Elektrolytgehalt (Ca-Ionen) ein positiv geladenes Kolloid. Durch sehr lang dauernde Dialyse (Spur Aether gegen Fäulnis), dann durch Elektrolyse der Gallerte (6 Volt pro cm) demineralisierte Gelatine zeigt nach Dhéré u. Gorgolewski (Compt. rend. 150, 934, 1910) negative Ladung und gelatiniert schlechter.

Das Lösevermögen des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ für Gelatine ist so groß, daß selbst Gegenwart von Alkohol die Verflüssigung nicht verhindert. (Larguier des Bancelis, Compt. rend. 146, 290, 1908.)

Mit gasförmigem Chlor lassen sich Gelatinefolien nicht gerben, wohl aber mit angesäuertem Natriumhypochloritlösung. Die 9 Proz. Cl, welche dabei aufgenommen werden, reduzieren sich in einem verdünnten Bisulfitbad auf 0,3 Proz., ohne daß die Unlöslichkeit in kochendem Wasser zurückgeht. Es bilden sich Chloramine, mit Brom Bromamine. Jod wirkt nicht in dieser Weise.
 R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Andés, L. E., Verwendung der Zellstoff-Ab-laugen. (Kunststoffe 11, 106, 1921.)

Verwendung wegen ihrer Klebkraft zur Herstellung von Briketts. Das durch Trocknen daraus gewonnene Zellpech für gleichen Zweck. Die erhalten bleibende Wasserlöslichkeit ist hierfür ein großer Nachteil. Zusatz von Formaldehyd oder Azetaldehyd nach einem Patent von M. Elb behebt den Mangel nicht, erhöht aber die Klebkraft.

Verwendung zu Schmierzwecken, z. B. als Bohrflüssigkeiten, nachdem die Ablauge etwas konzentriert und mit etwas Alkali zur Verhinderung der Rostbildung versetzt. Ev. Zusätze von Leinsamenabkochung oder Karragenmoosschleim. Oder Emulgierung mit Ölen. Zum Schmieren von Maschinenteilen (D. R. P. 302188) Verdickung mit Graphit, Talkum, $\text{Al}(\text{OH})_3$ usw. Als Ersatz für Harzöl wird die eingedickte Lauge erst mit gelöschtem Kalk versetzt, dann Paraffinöl und Talkum zugesetzt.

Mehrere D. R. P. der Badischen Anilinfabrik betreffen die Herstellung hochdisperser Farbstoffe mittelst Zellstoffablauge oder Glycerinpech.

Einen wasserunlöslichen Imprägnierungsstoff (Klebmittel) stellt E. Polaczek (D. R. P. 274084) her durch Zusatz von Kalkhydrat und Rohöl.
 R. E. Lg.

Herzog, A., Quellung der Kunstseide in Wasser. (Text. Forsch. 3, 10, 1921.)

Die Seide ist in der Faserrichtung ganz erheblich geringer als in der Dicke. Die Dickenausdehnung einer Azetatseide war 5,7 Proz., diejenige einer Gelatine-

seide 356 Proz. Beim Austrocknen wird wieder die ursprüngliche Dicke erreicht.
 R. E. Lg.

Rheinberg, J., Physikalische Eigenschaften kolloider Films. (Chem. Age 4, 76, 1921.)

Die als Unterlage für Bromsilberemulsionen dienenden Films aus Pyroxylin müssen klar und impermeabel für Wasser sein. Porosität kann durch die verschiedenen schnelle Verdunstung des Aethers und Alkohols entstehen. Methylalkohol gibt besonders poröse Häute.
 R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel usw.

Lödl, A., Beiträge zur Wachswaren-Fabrikation. (Seifensieder-Ztg. 47, 752—754, 1920.)

Zahnwachs aus Paraffin 44—46° 40 Proz., Zeresin 20 Proz., Wachs 10 Proz., venet. Terpentin 10 Proz., Japanwachs 5 Proz.
 R. E. Lg.

Lippmann, E. O. v., Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen. (Ber. d. D. Chem. Ges. 53, 2069, 1920.)

Austreten eines dickflüssigen Gummis aus einem blitzverletzten Vogelbeerbaum. Die Auflösung in warmem Wasser gelatinierte beim Abkühlen. Das mit Alkohol gefällte war unlöslich in Wasser.
 R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Kühl, H., Ueber die Verwendung des kolloiden Schwefels zur Fabrikation von Schwefelseife und Teerschwefelseife. (Seifensieder-Ztg. 48, 400, 1921.)

Derselbe ist ausgiebiger als gewöhnlicher Schwefel, weil er schon mit neutralen Seifen stark unter H_2S -Bildung reagiert.
 R. E. Lg.

Merck, E., Jod-Inkarbon. (Pharm. Ztg. 64, 620, 1920.)

Reines Jod auf höchst disperser Tierblutkohle adsorbiert. Intravenöse Injektion bei Maul- und Klauen-seuche befreit den Tierkörper für eine gewisse Zeit von den im Blut kreisenden Giftstoffen, indem diese auf der Kohle adsorbiert werden. Das im Blut allmählich frei werdende Jod führt eine innere Desinfektion herbei.
 R. E. Lg.

Okuda, G., u. H. F. Zoller, Die Beziehungen der Wasserstoffionenkonzentration zur Hitze-koagulation in Schweizerkäse-Molken. (Journ. Ind. Engin. Chem. 13, 515, 1921.)

Versuche mit HCl, Essig- und Milchsäure zeigen, daß das Koagulationsoptimum dafür bei pH 4,5 liegt.
 R. E. Lg.

Scheibler, H., Ueber ein Reinigungsverfahren für schwefelfreie Oelschieferteeröle (Ichthyolöle) zum Zwecke der Gewinnung eines medizinisch verwertbaren Schwefelpräparates. (Pharm. Zentr. 61, 575, 1920.)

Verrühren mit Natronkalk bei 170°. Dann Abdestillieren des Oels, das dann mit tierischen und pflanzlichen Ölen mischbar und mit wässriger Seifenlösung emulgierbar ist.
 R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Dold, H., Der „trockne Tropfen“ als seroskopische (kolloidoskopische) Methode. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. (Orig.) 31, 161, 1921.)

Eintrocknenlassen von kleinen Serumtropfen auf einem reinen Objektträger und Betrachten eines solchen „trocknen Tropfens“ mit der Lupe. Durch Adsorption der Serumeiweißkörper an die auskristallisierenden

Salze des Serums bilden sich zierliche faserige Netzwerke, die angeblich charakteristisch sind für verschiedene Serumarten oder andere Körpersäfte. So kann man auch den Ausfall der Wassermann'schen Reaktion fixieren.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Schwimmaufbereitung der Erze. Von Paul Vageler. 98 Seiten mit 3 Tafeln u. 17 Textfiguren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1921.)

Concentration by Flotation. Compiled and edited by T. A. Rickard. 692 Seiten. (New York, John Wiley & Sons; London, Chapman & Hall, 1921.)

Eine der interessantesten technischen Anwendungen von Kapillar- und Kolloidchemie, die während der Kriegezeit zu größerer Entwicklung gebracht worden sind, ist die sogenannte Schwimmaufbereitung der Erze. Es gelingt, sehr kleine sonst nicht zugängliche Erzpartikel aus dem zermahlenden tauben Gestein zu fassen und zu konzentrieren, dadurch, daß man in der „Trübe“ die verschiedenartigsten Grenzflächen erzeugt, in denen sich die Erzpartikel ansammeln, nicht jedoch das taube Gestein. Schüttelt man z. B. ein Gemisch aus Kohlenpulver und Kaolin mit wenigen Tropfen Xylol, so gehen die Kohleteilchen in die Grenzfläche Wasser-Xylol und werden mit den Xyloltröpfchen nach oben geführt und aufgerahmt, während das Kaolin wieder nach unten sinkt. Statt der Grenzfläche flüssig-flüssig können in anderen Fällen Grenzflächen flüssig-gasförmig, also Schäume benutzt werden. Zusätze minimaler Mengen oberflächenaktiver Stoffe wie Seifen, Öle usw. ändern oder ermöglichen in manchen Fällen die Erscheinung, geringfügige chemische Aenderungen wie Sulfurieren, ferner Belichtung und Aenderung der elektrischen Eigenschaften spielen eine Rolle usw. Diese zunächst rein empirisch gefundenen Verfahren sind von größter Mannigfaltigkeit. Was aber ihre praktische Bedeutung anbelangt, so sei erwähnt, daß heute nicht nur tausende, sondern hunderttausende von Tonnen Erz nach solchen Schwimmverfahren aufbereitet werden. Besonders im Ausland mit seinen reicheren Vorkommen an Edelmetallen haben diese Verfahren außerordentliche Verbreitung gefunden, ja die hüttenmännischen Zeitschriften erschienen zeitweise von dem Gedanken der „Flotation“ völlig monopolisiert zu sein.

Die beiden vorliegenden Bücher sind die ersten größeren Zusammenfassungen unserer Kenntnisse über diese sehr bemerkenswerten Erscheinungen und Verfahren. Naturgemäß findet sich das Hauptmaterial in Patentschriften niedergelegt. Die Schwierigkeiten, ein solches Rohmaterial von wissenschaftlichem technologischem Standpunkte aus zu bearbeiten, sind bekannt. Das Buch von Vageler versucht in sehr bemerkenswerter Weise nicht nur eine Zusammenstellung, sondern auch eine theoretische Verarbeitung der technischen Ergebnisse. In sachgemäßer Weise wird hierzu auf die Ergebnisse der Kapillar- und Kolloidchemie zurückgegriffen. Ob es freilich zweckmäßig ist, bis auf die Struktur der Atome, auf Elektronen, Quantenlehre, Kraftfelder usw. zurückzugehen, erscheint fraglich. Jedenfalls werden diese Begriffe an anderen Stellen des Buches nicht mehr gebraucht. Von Druckfehlern sei erwähnt, daß der Physiker W. Kossel (noch) nicht adlig ist.

Das von T. A. Rickard herausgegebene Buch stellt eigentlich die dritte, stark erweiterte Auflage einer schon 1916 als Buch herausgegebenen Artikelserie aus der „Mining and scientific press“ dar. Es

enthält nunmehr 39 Abhandlungen von ca. einem Dutzend verschiedener Autoren. Naturgemäß wird auf diese Weise und bei dem größeren Umfange des Buches mehr Material zusammengetragen als in der Schrift von Vageler. Neben Artikeln über die elementarsten Erscheinungen der Oberflächenspannung finden sich auch ganz spezielle Arbeiten über die technische Durchführung einzelner Verfahren in einzelnen Hüttenwerken. Für diejenigen Leser, die sich zunächst über die Grunderscheinungen des Verfahrens orientieren wollen, ist die konzentrierte, einheitlich bearbeitete Schrift von Vageler selbstverständlich mehr zu empfehlen. Der Praktiker oder der Forscher, welcher möglichst alle Einzelheiten kennen lernen will, wird aber auch das Rickard'sche Buch benötigen.

Für die Leser, welche das Grundphänomen der Schwimmaufbereitung in allereinfachster Form kennen lernen wollen, möchte der Berichterstatter folgenden Versuch beschreiben: Man schneide aus dem Anzeigenteil der vorliegenden Nummer der Kolloidzeitschrift 6 Papierstückchen heraus, wobei jedes Stückchen etwa 1 qcm groß sei. Drei von den Papierstückchen sollen auf beiden Seiten unbedruckt sein. Die drei anderen sollen auf der einen Seite stark bedruckt, also z. B. aus einem großen Buchstaben herausgeschnitten sein. Man gebe diese sechs Stückchen in irgend ein Gefäß mit Wasser und schüttle so lange, bis sie alle sechs untergegangen sind. Dann füge man so viel Petroleum, leichtes mineralisches oder auch Pflanzenöl hinzu, daß eine dünne zusammenhängende Schicht die Wasseroberfläche bedeckt und schüttle energisch um. Nach erfolgter Entmischung werden die drei rein „weißen Schafe“ nach wie vor innerhalb des Wassers sein, während die „schwarzen Schafe“ sich an der Oberfläche und zwar mit dem schwarzen Gesicht nach oben befinden werden. Die Erklärung ist in diesem Falle einfach; das öltartige Bindemittel der Druckerschwärze wird von dem zugesetzten Öl leichter benetzt als von Wasser, die bedruckten Stellen kleben demnach an den Öltröpfchen und werden von ihnen nach oben geführt. Für praktisch interessierte Leser sei bemerkt, daß eine Schwimmaufbereitung von zermahlenem Zeitungspapier leider nicht möglich ist, da bei ungeleimtem Papier das Bindemittel der Druckerschwärze sich durch das Papier hindurchzieht und die Unterschiede in der Benetzbarkeit damit verwischt.

Wo. O.

Oedema and Nephritis. A critical, experimental and clinical Study of the Physiology and Pathology of water Absorption in the living organism. Von Martin H. Fischer. 922 Seiten. Dritte erweiterte Auflage. (New York, John Wiley & Sons; London, Chapman & Hall, 1921.)

Es ist ein ganz ungewöhnlicher äußerer Erfolg, wenn ein Buch wie das vorliegende in dritter Auflage erscheint. Denn Martin Fischer's „Oedema and Nephritis“ ist nicht ein Lehrbuch im üblichen Sinne, das jährlich von Tausenden von Studenten zum Lernen gebraucht wird. Es ist vielmehr eine wissenschaftliche Monographie, die zum allergrößten Teile aus Originaluntersuchungen des Verfassers besteht. Wenn ein solches monographisches Werk in dritter Auflage erscheint, so kann man mit erheblicher Sicherheit aus dem äußeren Erfolg auch auf die einzig maßgebende Wirkung seines Inhalts innerhalb der Wissenschaft selbst schließen.

Man kann bekanntlich im Verhalten des größeren wissenschaftlichen Publikums wirklich originalen Ideen gegenüber drei bis vier Entwicklungsstadien unterscheiden, die mit merkwürdiger Regelmäßigkeit aufzutreten scheinen. Das erste Stadium pflegt das der Igno-

rierung des Gedankens zu sein, wobei es sich zunächst um eine ungewollte, in geistiger Trägheit beruhende, sodann aber um eine gewollte, bewußte Einstellung zu handeln pflegt. Bekanntlich hat Schopenhauer dieses Verhalten der Zeitgenossen seiner Lehre gegenüber besonders lange und schmerzlich empfunden. Das zweite Stadium pflegt dann das der leidenschaftlichen Angriffe zu sein. Der neue Gedanke wird für grundfalsch erklärt. Läßt sich die Angemessenheit und Fruchtbarkeit des Gedankens nicht mehr verkennen, so pflegt man darauf hinzuweisen, daß der Gedanke gar nicht neu sei. Das vierte und sublimste Stadium ist schließlich die Feststellung seitens des größeren Publikums, daß der betreffende Gedanke doch eigentlich selbstverständlich sei.

Man kann alle diese Stadien deutlich auch bei der Aufnahme der Fischer'schen Lehre von den kolloidchemischen Ursachen der Wasserbindung im normalen und pathologischen Organismus auffinden, obschon die ganze Lehre nicht älter als 15 Jahre ist. Freilich laufen die gekennzeichneten verschiedenen Einstellungen noch nebeneinander her. Zu allergrößter Genugtuung des Berichterstatters hat dieser aber vor Jahresfrist anläßlich einer wissenschaftlichen Versammlung von Physiologen und Pharmakologen feststellen können, daß sogar das vierte Stadium gelegentlich schon erklimmt worden ist. Es wurde nämlich gar nicht mehr darüber diskutiert, ob die kolloidchemische Bindung des Wassers der Hauptfaktor für Flüssigkeitsaufnahme und -Abgabe ist, sondern nur über die verschiedenartigsten Einzelfragen, die alle die genannte Annahme zur Voraussetzung hatten. Es schien deshalb auch gar nicht mehr notwendig, Martin H. Fischer's Namen mehr als beiläufig zu erwähnen. Nun, kann jemand über etwas stolzer sein als darüber, daß seine Gedanken schon für „namenlos“ wichtig gehalten werden?

Niemand, der weiß, was ernsthafte wissenschaftliche Arbeit ist, mag er auch ihre Resultate im Einzelnen nicht anerkennen, kann den 900 Seiten starken Band durchblättern, ohne von der Fülle des Materials für das „Argument“ einen tiefen Eindruck zu erhalten. Kein erfahrener Forscher, aber auch nicht der Berichterstatter wird meinen, daß alle Einzelfragen in Zukunft so stehen bleiben werden, wie sie der Verfasser heute dargestellt hat. Aber mögen auch hier und dort Zweige und ganze Aeste abfallen: der Stamm des Gedankenbaus, der zentrale Gedanke der kolloidchemischen Natur der Wasserbindung im Organismus erscheint durch eine so überwältigende Fülle von Tatsachen gefestigt, daß er für immer einen Grundpfeiler der kausalen Biologie abgeben wird. Martin H. Fischer hat mit diesem Buch ein großes Lebenswerk hinter sich gebracht.

Traurig ist es, daß das Buch 10 Dollar kostet, das heißt heute ungefähr so viel wie das Monatsgehalt eines deutschen Universitätsassistenten. Eine deutsche Herausgabe des umfangreichen Werkes ist unter den heutigen Verhältnissen ein ziemlich großes buchhändlerisches Unternehmen. Hier könnten valutastarke Freunde der Kolloidchemie, der Medizin und Biologie mit selten großem Nutzungskoeffizienten zur Förderung wissenschaftlicher und praktischer Erkenntnis beitragen.

Wo. Ö.

Der Torf. Von Heinrich Puchner. (Enke's Bibliothek für Chemie und Technik. Herausgegeben von L. Vanino. I. Band.) 355 Seiten mit 85 Textabbildungen. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1920.)

Von den verschiedenen Handbüchern über den Torf und seine Technologie (A. Hausding, P. Hoering

usw.) ist das vorliegende Buch nicht nur das neueste, sondern in mehrfacher Hinsicht das handlichste und das am angenehmsten zu lesende Werk für einen Kolloidchemiker. Im Hausding wird auf die rein wirtschaftliche Seite der Moorausnutzung besonderes Gewicht gelegt. Im Hoering findet sich als Spezialität die ausführliche Behandlung der Torfvergasung und -Destillation. Der Puchner fällt zunächst dadurch auf, daß er über alle diese und andere Gebiete gleichmäßig gut orientiert. Außerdem finden sich besonders ausführlich im Puchner im Gegensatz zu den anderen Büchern die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Torfes wie Wasserbindungsvermögen, Benetzbarkeit usw. erörtert. Offenbar sind es aber gerade diese und ähnliche Fragen, die den Kolloidchemiker ganz besonders interessieren. Vielleicht wäre sogar vom kolloidchemischen Standpunkt der Wunsch nach einer noch ausführlicheren Behandlung z. B. der Eigentümlichkeiten der Huminsäuren und der ihnen verwandten Stoffe zu äußern.

Freilich ist die Kolloidchemie des Torfes zwar ein gelobtes, aber ein nur an wenig Stellen bereits betretenes Land. Auch in der Technologie des Torfes hört man heute ständig von den kolloiden Eigenschaften reden, und ebenso steckt die Patentliteratur voll von „Kolloidverfahren“. Sieht man aber genauer nach — der Berichterstatter hat hierzu Gelegenheit gehabt — so findet man, daß vielfach die elementarsten Fragen kolloidchemischer und kolloidphysikalischer Art in der Technologie des Torfes nicht nur noch ungelöst, sondern auch noch unbearbeitet sind. Wie unendlich viel ist z. B. über die zentrale Frage der Wasserbindung im Torf geschrieben worden und wie mannigfaltig sind die verschiedenen Verfahren, die zur Lockerung dieser Wasserbindung, zur sogenannten „künstlichen“ Torfentwässerung vorgeschlagen worden sind. Aber man findet in der Literatur nicht einmal wissenschaftlich einwandfreie Versuche z. B. über den Gang der freiwilligen Trocknung von Torfsubstanz, geschweige denn Versuche auf Grund solcher und ähnlicher experimenteller Daten Aufschluß über die Kräfte zu erhalten, welche das Wasser festhalten. Denn ebenso wie es falsch ist, alles im Torf enthaltene Wasser z. B. als „Kapillarswasser“ zu bezeichnen, ebenso unrichtig ist auch die andere moderne Auffassung besonders der Patentliteratur, alles Kolloidwasser als „kolloid gebunden“ anzusehen usw. Oder aber: Es fehlen völlig systematische Versuche über das Wasserbindungsvermögen des Torfes unter dem Einfluß von Chemikalien, Versuche, die die Grundlage jedes „chemischen“ Verfahrens der Torfentwässerung wären. Daß sich dabei der Torf und die in ihm enthaltenen verschiedenen Gele ganz anders verhalten können als z. B. die aus ihm abgeschiedenen hochdispersen Huminsäuren und Humusstoffe, sei ebenfalls hervorgehoben als im Gegensatz stehend zu häufig anzutreffenden Meinungen usw. Kurz, ein Forschungsinstitut für die Technologie des Torfes, in dem ein Kolloidchemiker arbeitet, hätte auf Jahrzehnte hinaus eine überreichliche Zahl von Problemen vor sich, zum Teil so elementarer Art, daß sie mit den einfachsten Mitteln anzugreifen wären. Für den freilich kaum denkbaren Fall, daß ein Kolloidchemiker nicht wüßte, an welchen technischen Problemen er seine Kräfte erproben solle, sei nachdrücklich auf die Technologie des Torfes hingewiesen.

Für einen Ueberblick über das bisher Erreichte kann das Puchner'sche Buch angelegentlichst empfohlen werden. —

Wo. Ö.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

**Verfahren zur Nutzbarmachung von Sulfita-
ablauge.** Nr. 340453. 18. 12. 1919. Dr. Leo Stein,
Fulda (7. 9. 1921). — Zur Nutzbarmachung von Sulfita-
ablaugen für Appretur-, Schlicht- und ähnliche In-
dustrietzwecke setzt man der Ablauge leimartige Stoffe
in solcher Menge zu, daß sie zur Bindung und Ab-
scheidung der gerbsäure- und ligninartigen Stoffe
nicht hinreicht, sondern eine feine Emulsion entsteht.
Hierzu eignet sich besonders ein Zusatz von Knochen-
leim. Doch auch mit Lederleim und Gelatine läßt
sich gleiche Wirkung erzielen, wenn geringe Mengen
eines kolloiden Stoffes, z. B. Gummiarabikum, vor-
handen sind. Man versetzt z. B. die Sulfita-
ablauge mit 1 Proz. Gummiarabikum und verrührt bei etwa
90° 1 Proz. Gelatinepulver darin. Es bildet sich eine
feine Suspension mit sich allmählich absetzendem
Bodensatz bei guter Aufhellung der Lauge. Das Ver-
fahren zur Nutzbarmachung von Sulfita-
ablauge kennzeichnet sich dadurch, daß man eine Teilfällung durch
leimartige Stoffe in Gegenwart eines kolloiden Stoffes
wie Gummiarabikum vornimmt. R. M.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12a, 1. R. 47351. Dr. Eduard Richter, Hamburg, Hochallee 117.
Verfahren zur **Herstellung kolloider Metalle.** 24. 3. 19.
(1. 8. 21.)
- 23c, 2. M. 69384. Dr. M. Melamid u. Louis Grötzinger, beide
Freiburg i. B. Verfahren zur **Herstellung wasserlös-
licher und mit Wasser emulgierbarer Stoffe durch
Behandeln von Teer oder Pech mit alkalischen
Stoffen.** 9. 7. 19. (11. 8. 21.)
- 12i, 37. L. 51034. Lezinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Ver-
fahren zur **Herstellung haltbarer kolloider Kiesel säure-
bzw. Kiesel säure amyloextrinlösungen;** Zus. z. Pat.
323596. 22. 7. 20. (18. 8. 21.)
- 22g, 3. F. 43562. Flakes A.-S., Kopenhagen; Vertr.: E. Utescher,
Pat.-Anw., Hamburg. **Emulsion öliger Flüssigkeiten
für Malerzwecke.** 15. 8. 18. (22. 8. 21.)
- 12n, 1. C. 26395. Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert, Amöne-
burg b. Biebrich a. Rh. Verfahren zur **Herstellung von
kolloiden Metallen bzw. Metallöiden und deren Ver-
bindungen.** 9. 10. 16. (29. 8. 21.)
- 22g, 3. F. 44747. Flakes A.-S., Kopenhagen, Dänem.; Vertr.:
E. Utescher, Pat.-Anw., Hamburg. **Emulsion öliger
Flüssigkeiten für Malerzwecke;** Zus. z. Anm. F. 43562.
12. 6. 19. (12. 9. 21.)
- 57b, 18. O. 9119. Michael Obergaßner, München, Kaufinger
Str. 14 u. 33. Verfahren, **Kolloide mit Ausnahme von
Seife im besonderen zwecks Herstellung von Farb-
rastern für Farbenphotographie bläschenfrei zu
körnern.** 6. 5. 14. (12. 9. 21.)
- 12a, 2. T. 24394. Dr. Emil Trutzer, München, Steinldorfstr. 13.
Verfahren zur **Herstellung von haltbaren, dispersiblen
Trockenpräparaten.** 9. 9. 20. (15. 9. 21.)
- 22g, 10. D. 33275. Dubois & Kaufmann, Rheinau b. Mannheim.
Verfahren zur **Herstellung von Emulsionen.** 28. 2. 17.
(22. 9. 21.)
- 2. Erteilungen.**
- 12o, 27. 341607. Dr. Erich Kolshorn, Barby a. E. Verfahren
zur **Herstellung wässriger Lösungen von Fetten,
Eiweißkörpern sowie Fett oder Eiweiß enthaltender
Produkte.** 26. 7. 16. K. 62701. (22. 8. 21.)
- 23c, 2. 342149. Alwin Loewenthal, Charlottenburg, Reichsstr. 104.
Verfahren, **um Öle wasserlöslich oder mit Wasser
emulgierbar zu machen.** 18. 6. 19. L. 48420. (5. 9. 21.)

- 12n, 1. 342212. Dr. Eduard Richter, Hamburg, Hochallee 117.
Verfahren zur **Darstellung von kolloiden Metallösungen
und zur Gewinnung der Kolloide in fester Form aus
diesen Lösungen.** 16. 7. 19. R. 47983. (12. 9. 21.)
- 12d, 25. 342792. E. de Haën, Chemische Fabrik „List“ G. m.
b. H., Seelze b. Hannover. Verfahren zur **Herstellung
getrübt oder undurchsichtiger Kolloidhäutchen für
Filtrationszwecke.** 4. 11. 17. H. 73077. (19. 9. 21.)

Notizen.

Berichtigung. Dielektrizitätskonstanten
kolloider Lösungen. In dem Aufsatz in Koll.-
Zeitschr. 29, 195 (1921) von R. Keller soll es heißen,
daß die Dielektrizitätskonstante normalen Serums
durch Inaktivieren auf etwa 83 (nicht etwa 53) herab-
gedrückt wird.

Der Herausgeber hält es für zweckmäßig, die
Leser der „Kolloid-Zeitschrift“ wieder einmal auf die-
jenige Auffassung der Schriftleiter-Verantwortlichkeit
aufmerksam zu machen, die z. B. Koll.-Zeitschr. 23,
112 (1918) zum Ausdruck gebracht wurde.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der
Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten
enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- M. Adolf und Wo. Pauli, Beiträge zur allgemeinen Kolloid-
chemie, IV.
- P. H. Prausnitz: Elektroosmotische Versuche mit de Haën'schen
Membranfiltern.
- A. Gutbier, Fr. Heinrich und J. Huber: Ueber den Einfluß
des Gefrierens auf kolloides Selen.
- E. Epstein u. F. Paul: Zur Theorie der Serologie der Syphilis.
- M. R. Bonsmann: Kongorubin als klinisches Reagens.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, LIII.
- A. Fernau und Wo. Pauli: Ueber die Einwirkung der durch-
dringenden Radiumstrahlung auf anorganische und Bio-
kolloide, III.
- M. A. Rakusin: Vergleichende Adsorption von organischen und
anorganischen kolloiden Elektrolyten.
- M. H. Fischer und G. D. Mc Laughlin: Bemerkungen zur
Theorie der Liesegang'schen Ringe.
- Wo. Ostwald: Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes I u. II.
- M. Kröger: Darstellung von Kiesel säure und Wolframhydroxyd-
solen mit Hilfe der Hildebrandzelle.
- A. Lottermoser: Technische Bestimmung des kolloiden Anteils
in Wolframpulvern.
- R. Wintgen u. H. Vogel: Ueber das Gleichgewicht Gelatine-
Salz säure, II.
- J. M. Kolthoff: Die Elektroadsorption als rein chemische Er-
scheinung.
- M. Kröger: Einfluß der Wolframsäure auf die Gelatinierung der
Kiesel säure.
- J. Traube u. P. Klein: Sichtbarmachung einzelner Submikronen
mit bloßem Auge.
- F. Kirchhoff: Ueber die Einwirkung konz. Schwefelsäure auf
Kautschuk usw. II.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- E. Ungerer: Versuche zur Klärung der Bildung von Schichten
in Tonrührungen usw.
- H. P. Möller: Rhythmische Fällungserscheinungen in pflanzl.
Zellmembranen.
- A. Kuhn: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen
organ. Säuren.
- M. H. Fischer: Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifen-
fabrikation, I und II.
- M. Samec u. S. Ferjancic: Studien über Pflanzenkolloide, XII.
- M. A. Rakusin: Die tierische Haut als amphoterer und kolloides
Protein.
- S. E. Mattson: Die Beziehungen zwischen Ausflockung, Adsorp-
tion und Teilchenladung mit besonderer Berücksichtigung
der Hydroxylionen.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.—

Die physikalisch-chemische Analyse der Aluminiumoxysalze und Aluminiumoxydsole.¹⁾

(Eingegangen am 4. Juli 1921.)

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie IV.

Von Mona Adolf und Wolfgang Pauli.

(Aus dem Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien.)

I.

Die üblichen Aluminiumoxydsole werden auf zweifachem Wege gewonnen: durch Peptisation von gefällttem Aluminiumhydroxyd z. B. mit Salzsäure oder AlCl_3 oder durch Hydrolyse der käuflichen essigsäuren Tonerde, die als das Aluminiumhydroxodiazetat $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ betrachtet wird, mittelst Kochen und Waschen des Niederschlages bis zur neuerlichen, nun kolloiden Lösung. In beiden Fällen ist der Weg der physikalisch-chemischen Analyse im Sinne früherer Untersuchungen am Eisenoxysol²⁾ und Zirkonoxysol³⁾ ein verschiedener, da die Anionen verschieden sind. Hier soll zunächst über die „Chloridsole“ des Aluminiumoxyds berichtet werden.

Entgegen der allgemeinen Annahme ist nicht einmal über die chemische Zusammensetzung der Aluminiumoxydsole etwas Sicheres bekannt. Denn die in Fortführung älterer Versuche Th. Graham's⁴⁾ von A. Müller⁵⁾ vorgenommene Peptisation von frisch gefällttem und gut gewaschenem Aluminiumhydroxyd mittelst be-

kannter Mengen von $\frac{n}{20} \text{HCl}$ und nachträgliche

Bestimmung des Gehaltes an Al_2O_3 setzt die vollständige Freiheit des Hydroxydniederschlages von Anionen des zur Herstellung verwendeten Salzes voraus, wenn die zugesetzte Salzsäure zugleich die Menge des Anions im Sol angeben soll. Die nähere Untersuchung solcher aus verschiedenen Aluminiumsalzen gefällter Hydroxyde hat indessen gezeigt, daß es nicht nur unmöglich ist durch einfaches Waschen in absehbarer Zeit einen solchen Niederschlag z. B. aus AlCl_3 frei von Säureionen zu gewinnen, selbst wenn das Waschwasser längst mittelst der Silberprobe chlorfrei erscheint, sondern daß auch die im Niederschlag zurückgehaltene Chlormenge eine sehr beträchtliche ist und die zur Peptisation in der Salzsäure verwendete weit übertrifft. Die Form, in der das Chlor im Niederschlage festgehalten wird, müßte nicht eine einheitliche sein, doch ist nach den Ergebnissen unserer Versuche an der Existenz sehr beständiger Chloraluminatate nicht zu zweifeln. — Müller hat zur Solbildung durch Anätzen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit dem Gehalt von 1,224 g Al_2O_3 9,6 ccm einer 0,05 n HCl gebraucht, woraus R. Zsigmondy⁶⁾ errechnet, daß $\frac{1}{2}$ der zur Bildung von AlCl_3 nötigen Chlormenge bereits zur Solerzeugung genügt. In Wirklichkeit ist, wie sich zeigen

¹⁾ An den Versuchen war auch Herr stud. Franz Jandraschitsch beteiligt.

²⁾ Wo. Pauli u. J. Matula, Koll.-Zeitschr. 21, 49 (1917).

³⁾ M. Adolf u. Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. diese Nummer.

⁴⁾ Th. Graham, Liebig's Ann. 121, 41 (1862).

⁵⁾ A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 312 (1908).

⁶⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (2. Aufl. 1918), S. 280.

wird, das zur Herstellung eines stabilen Aluminiumoxydsols notwendige Verhältnis von Cl:Al weit größer.

Auch beim Aluminiumoxydsol führt wie bei den Zirkonoxysolen der gerade Weg von den neutralen Salzen zu den Kolloiden über die Oxy-salze und je nach der Gründlichkeit des Auswaschens der mittelst Ammoniumhydroxyd aus AlCl_3 gefällten Niederschlags ist die zur Peptisation erforderliche Säuremenge verschieden. Die weniger lange aber doch stets bis zur Ammoniakfreiheit gewaschenen Niederschläge gehen schon mit kleinen Mengen Salzsäure bei prozahiertem Kochen unter Bildung von Oxy-salzen in Lösung. Es ist dabei in hohem Maße bemerkenswert, mit welcher Leichtigkeit sich die reinen Formen der Oxy-salze Al(OH)Cl_2 oder AlOCl einstellen, zwischen denen wir keine Misch- oder Uebergangsformen erhalten haben.

Bei tagelangem Kochen hochgewaschenen überschüssigen Aluminiumhydroxyds mit Salzsäure gelangt man zu Flüssigkeiten von Solcharakter, erkennbar an der Unfähigkeit Pergamentpapier zu durchdringen und der Koagulierbarkeit durch kleine Elektrolytmengen. Die Grenze, die wir erreichten und die wohl nur wenig überschreitbar sein dürfte, war die Verbindung $[\text{Al(OH)}_3]_2 \cdot \text{AlOCl}$. Dieselbe enthält $\frac{1}{9}$ der Cl-Menge, die zur Herstellung von AlCl_3 nötig ist, übertrifft also das von Zsigmondy abgeleitete scheinbare Verhältnis in Müller's Versuchen um das Achtfache⁷⁾.

Wir geben im folgenden die gravimetrischen Analysen der einer physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogenen Peptisate des Al(OH)_3 wieder, bezogen auf einen Liter Lösung.

⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß es mittelst Elektrodialyse möglich ist, zu einem reinsten, Cl-freien Al(OH)_3 zu gelangen, welches mit Wasser von der Leitfähigkeit $K = 2 \cdot 10^{-6}$ im Gleichgewicht ist, also für diese Methode keine meßbare Wasserlöslichkeit erkennen läßt. Die gewiß für viele analoge Zwecke wertvolle Methode wird mit der am Institute erprobten Apparat besonders beschrieben werden.

Tabelle I.

| B | | C | | F | |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Al_2O_3 0,872 g | AgCl 4,84 g | Al_2O_3 0,1168 g | AgCl 0,32 g | Al_2O_3 3,05 g | AgCl 2,88 g |
| Al 0,017 m | Cl 0,034 m | Al 0,0023 m | Cl 0,0022 m | Al 0,06 m | Cl 0,02 m |
| Al(OH)Cl_2 | | AlOCl | | $[\text{Al(OH)}_3]_2 \text{AlOCl}$ | |

Von diesen Lösungen ist F opaleszent, die anderen klar bzw. fast klar. F zeigt das in der Literatur beschriebene Verhalten: Koagulierbarkeit durch sehr kleine Mengen von Salzen mehrwertiger Anionen in Form von Flocken, nicht als glasige Gallerte, wie dies für Aluminiumoxydsol aus Azetaten charakteristisch ist.

Methodisch ist bei den Analysen keine Schwierigkeit aufgetreten und auch die potentiometrische Bestimmung der H- und Cl-Ionen konnte bei einiger Vorsicht einwandfrei durchgeführt werden. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten bei 25° C.

Die Lösungen waren sämtlich vor der Untersuchung durch mindestens 8 Tage bei Zimmertemperatur gestanden und zeigten innerhalb der Messungsperiode keine zeitlichen Veränderungen.

II.

Zur ersten Orientierung über das Aluminiumhydroxodichlorid Al(OH)Cl_2 kann man, wie dies bekanntlich Werner und Miolati⁸⁾ für den Einblick in den ionischen Aufbau von Salzen mit Erfolg taten, die molekularen Leitfähigkeitswerte mit denen anderer Elektrolyte vergleichen. Dabei ergibt sich zwanglos Uebereinstimmung mit dreionigen Verbindungen. Wir führen in der folgenden Tabelle II zum Vergleiche die Werte von BaCl_2 und K_2SO_4 an

⁸⁾ Werner u. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 35 (1893); 14, 506 (1894); 21, 237 (1896) und Werner u. Herty, ebenda 38, 331 (1901).

Tabelle II.

V = Liter pro Grammmolekül, μ = molekulare Leitfähigkeit.

| V | vierionig | dreionig | | | | zweiionig | |
|------|-------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------|------|-------------------|--|
| | AlCl ₃ | Al(OH)Cl ₂ | BaCl ₂ | K ₂ SO ₄ | NaCl | AgNO ₃ | |
| | μ | μ | μ | μ | μ | μ | |
| 128 | 342 | 240 | 224 | 246 | 113 | 126 | |
| 256 | 371 | 248 | 237 | 257 | 115 | 128 | |
| 512 | 393 | 260 | 248 | 265 | 117 | 130 | |
| 1024 | 413 | — | 260 | 273 | 118 | 131 | |

und fügen zum Unterschiede die von AlCl_3 und NaCl und AgNO_3 hinzu.

Die Auffassung des Al(OH)Cl_2 als ternären Elektrolyten erfährt durch die in der nächsten

Tabelle III niedergelegten Ergebnisse der weiteren physikalisch-chemischen Analyse eine feste Grundlage.

Tabelle III.

| n_{Cl} | C_{Cl} | α | C_{H} | x (Hydrolysegrad) | K | λ | u_{Al} |
|-----------------|----------------------|----------|----------------------|------------------------|------------------------|-----------|-----------------|
| 0,068 n | $4,10 \cdot 10^{-2}$ | 0,603 | $6,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,001 | $7,199 \cdot 10^{-3}$ | 105,8 | 99,7 |
| 0,0340 n | $2,23 \cdot 10^{-2}$ | 0,657 | $3,83 \cdot 10^{-5}$ | 0,0011 | $3,695 \cdot 10^{-3}$ | 108,7 | 89,1 |
| 0,0170 n | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | 0,69 | $2,27 \cdot 10^{-5}$ | 0,0013 | $1,923 \cdot 10^{-3}$ | 113,1 | 85 |
| 0,0085 n | $6,37 \cdot 10^{-3}$ | 0,75 | $1,54 \cdot 10^{-5}$ | 0,0018 | $1,0108 \cdot 10^{-3}$ | 118,5 | 83,8 |
| 0,00425 n | $3,48 \cdot 10^{-3}$ | 0,82 | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,00235 | $5,158 \cdot 10^{-4}$ | 121,3 | 72,3 |
| 0,002125 n | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | 0,89 | $5,3 \cdot 10^{-6}$ | 0,0025 | $2,643 \cdot 10^{-4}$ | 124,2 | 63 |
| 0,00106 n | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | 0,96 | $2,66 \cdot 10^{-6}$ | 0,0025 | $1,364 \cdot 10^{-4}$ | 129,0 | 59 |

Diese Tabelle enthält den analytischen Chlorgehalt n_{Cl} und die freien Chlorionen C_{Cl} , den aus den letzteren ermittelten Dissoziationsgrad α , die Konzentration der freien Wasserstoffionen C_{H} , den daraus berechneten Hydrolysegrad x , die (für H_2O korrigierte) spezifische Leitfähigkeit K , die Äquivalentleitfähigkeit λ auf Chlornormalität bezogen und die auf den Aluminiumanteil entfallende Äquivalentleitfähigkeit u_{Al} .

Das Aluminiumhydroxodichlorid zeigt mit der Verdünnung einen sehr starken Anstieg der Dissoziation, wie ein Blick auf die Werte der freien Cl-Ionen lehrt, die in den niedrigsten Konzentrationen eine vollständige ist, während sie in mittleren Konzentrationen einen mäßigen Grad erreicht. Man kann darnach in höheren Verdünnungen das Bestehen von Stufenionen etwa des Typus Al(OH)Cl mit Sicherheit ausschließen und ebenso auf Grund der H-Ionenmessungen einen Zerfall unter Bildung von OH-Ionen.

Sehr bemerkenswert ist die außerordentlich geringe Hydrolyse, die tief unter derjenigen des AlCl_3 gelegen ist. Während H. Ley⁹⁾ für das letztere bei $V=1024$ eine Hydrolyse von 4,5 Proz. berechnet, fand sich unter nahezu den gleichen Verhältnissen bei Al(OH)Cl_2 eine solche von nur 0,25 Proz. Wiewohl also für höhere Verdünnungen unseres Salzes die praktisch vollständige Ionisation des Chlors als sicher gelten darf, wäre noch die Möglichkeit vorhanden, daß an Stelle von Al(OH)Cl_2 die Form Al_2OCl_4 , unter Wasseraustritt aus zwei Salz-molekülen entstanden, besteht. Abgesehen davon, daß diese Annahme gegenüber der einfacheren ersten keinerlei Vorteile bietet und ein bisher nicht bekanntes Dialuminyll einführt, müßte hier eine fünffünige Verbindung

existieren, deren molekulare Leitfähigkeiten sich leicht aus unseren Daten errechnen lassen. Die so gewonnenen Werte geben z. B. für $V=256$ Liter, ein $\mu=520$, während die Größe des entsprechenden μ bekannter fünffüniger Verbindungen sich zwischen 433 und 470 bewegt. Dieses Verhalten spricht somit gegen das Bestehen der fünffünigen Form in unseren verdünnten Lösungen.

Man kann nun nach dem von Pauli und Sven Odén¹⁰⁾ für die Ermittlung von Protein-ionenbeweglichkeiten, und von Adolf u. Pauli¹¹⁾ bei der Analyse der Zirkonoxysalze und Sole verwendeten Prinzipie die auf den Aluminiumanteil entfallende Äquivalentleitfähigkeit u_{Al} aus K , C_{Cl} , C_{H} , V_{Cl} und u_{H} berechnen und daran ermesen, wie dieser Al-haltige Anteil in der Lösung physikalisch-chemisch zu werten ist.

In den hohen Verdünnungen zeigt nun der Beweglichkeitswert für den ionischen Aluminiumanteil, wenn man dessen Normalität der der freien Cl-Ionen gleichsetzt, eine normale Größe und ermittelt sich mit 58 reziproken Ohm. Der gleiche Wert ergibt sich aus λ_{∞} bei der graphischen Extrapolation der Leitfähigkeitskurve für die Äquivalentbeweglichkeit des Ions Al(OH) . Diese Uebereinstimmung hätte bei der durch die Chlorionenmessung angezeigten vollständigen Dissoziation in höchsten Verdünnungen nichts Ueberraschendes.

Dagegen zeigte sich bei mäßigen Verdünnungen, in denen sich eine merklich zurückbleibende Cl-Ionisation kundgibt, daß die auf den Aluminiumanteil entfallende Äquivalentleitfähigkeit $\frac{K'_{\text{Al}}}{n}$ überraschend hoch ist, wenn

⁹⁾ H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 193 (1899). Vgl. auch H. G. Denham, Journ. of the Chem. society DXLIII, 54 (1908) das. Literatur.

¹⁰⁾ Pauli u. Sven Odén, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Wien 1913, Nr. 24.

¹¹⁾ Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie III. Koll.-Zeitschr. 29, 173 (1921).

$n = C_{Cl}$ gesetzt wird. Für eine 0,068 n-Lösung erreicht sie nahe 100 reziproke Ohm. Dieses Resultat wird sofort richtig gestellt, wenn die Äquivalentkonzentration des Aluminiumanteiles n größer als die Konzentration der freien Chlorionen angenommen wird, wie dies bereits mit Erfolg unter analogen Verhältnissen bei der Untersuchung der Zirkonverbindungen durchgeführt worden ist. Es besteht also neben den Ionen $AlOHCl_2$ z. B. noch eine Komplexionisation $AlOHCl_3 \mid AlOHCl$, die keine freien Chlorionen liefert, aber die Konzentrationen der aluminiumhaltigen Ionen entsprechend erhöht. Hier genügt das Bestehen von 20 Proz. komplex zerfallender Bimoleküle neben der normalen Ionisation um die mittlere Beweglichkeit des Al-Anteils auf die typische Größenordnung zurückzuführen.

Der direkte Nachweis dieser Komplexionisation, die zur Bildung negativer neben positiven Aluminiumkomplexen führt, läßt sich leicht durch elektrische Ueberführungsversuche erbringen, wobei als Aluminiumprobe die überaus zuverlässige und wohl empfindlichste Probe von F. W. Attack¹²⁾ diene.

Diese beruht auf der Bildung eines purpurroten Salzes von Aluminium mit Alizarinrot, das 2,76 Proz. Al enthält. Als Reagens dient eine 0,1 prozentige filtrierte Lösung von Alizarin S. des Handels. Etwa 5 ccm der neutralen oder sauren zu prüfenden Lösung versetzt man mit 1 ccm Reagens und fügt Ammoniumhydroxyd hinzu bis Purpurfärbung eintritt. Dann kocht man kurz auf, kühlt ab und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Verbleibt eine Rotfärbung oder ein roter Niederschlag, so ist die Gegenwart von Al bewiesen. Die für Fe oder Cr angegebenen Kautelen kamen in unserem Falle nicht in Betracht. Nach diesem Verfahren kann noch 1 Teil Al in 10 Millionen Teilen Wasser nachgewiesen werden.

Der Ueberführungsversuch im Landsteiner-Pauli'schen Apparat bei Ueberschichtung, mit genau gleich leitender KCl-Lösung ergab in den höchsten Konzentrationen mit dem hohen

u_{Al} -Werte stets beiderseitige wenn auch überwiegend kathodische Wanderung des Al, die sich unter keinen Umständen durch Herabsetzung der Spannung oder Durchströmungsdauer in eine einsinnige verwandeln ließ, während in den niedersten Konzentrationen mit normalen u_{Al} -Werten lediglich kathodische Wanderung, also das Vorkommen von nur positiven Aluminiumanteilen nachzuweisen war. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Aluminiumprobe ließ hier nicht den geringsten Zweifel aufkommen.

Aus den Messungen von Ley (loc. cit.) und anderen Literaturangaben läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit des Al^{+++} -Ions mit 42,2—43 berechnen. Sie erscheint wesentlich niedriger als die unseres zweiwertigen $Al(OH)^{++}$ -Ions, die sich auf zwei Wegen übereinstimmend mit 58 ermitteln ließ. Die Verhältnisse von Beweglichkeit und Wertigkeit bei Metallionen sind wohl noch in vielfacher Richtung der Aufklärung bedürftig, doch dürfte mit den sinnreichen Betrachtungen M. Born's¹³⁾ über die Bremswirkung der Wassermoleküle als Dipole auf bewegte Ionenladungen ein wesentlicher Fortschritt angebahnt sein. Dieser Autor konnte so die Zunahme der Beweglichkeit der Alkaliionen mit steigendem Atomvolumen und den Anstieg der Beweglichkeit mit abnehmender Wertigkeit bei Metallionen quantitativ erklären. Möglicherweise gehört auch der Beweglichkeitsunterschied des zweiwertigen $Al(OH)$ und des dreiwertigen Al in diese Gruppe von Erscheinungen.

III.

Das Aluminylmonochlorid $Al(OH)_2Cl$ oder $AlOCl$ zeigt gegenüber dem $Al(OH)Cl_2$ in physikalisch-chemischer Hinsicht einige bemerkenswerte Unterschiede. Der Gang und die Größenordnung seiner molekularen Leitfähigkeit weisen auf einen zweiionigen Elektrolyten hin und dieser Auffassung erwächst auch kein Widerspruch bei Betrachtung der weiteren physikalisch-chemischen Daten, die in der folgenden Tabelle IV wiedergegeben sind. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Tabelle III. Die Äquivalentleitfähigkeiten λ sind auf die Chlornormalität be-

¹³⁾ M. Born, Zeitschr. f. Physik 1, 221 (1920).

Tabelle IV.

| n_{Cl} | C_{Cl} | α | C_H | x | K | λ | u_{Al} |
|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------|----------|
| 0,00446 | $2,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,54 | $6,86 \cdot 10^{-5}$ | $1,54 \cdot 10^{-2}$ | $5,162 \cdot 10^{-4}$ | 115,7 | 132 |
| 0,00223 | $1,38 \cdot 10^{-3}$ | 0,62 | $5,87 \cdot 10^{-5}$ | $2,63 \cdot 10^{-2}$ | $2,678 \cdot 10^{-4}$ | 120,1 | 108 |
| 0,001115 | $0,761 \cdot 10^{-3}$ | 0,69 | $4,88 \cdot 10^{-5}$ | $4,25 \cdot 10^{-2}$ | $1,543 \cdot 10^{-4}$ | 138 | 111 |

¹²⁾ F. W. Attack, Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 641; Chem.-Ztg. 1915, II, 491, genaues Referat.

zogen, also identisch mit der auf Al bezogenen molekularen Leitfähigkeit.

Zunächst zeigt sich hier zum Unterschiede vom $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ eine geringere Abspaltung freier Chlorionen mit wachsender Verdünnung und demgemäß ein langsames Ansteigen des auf dieser Grundlage berechneten Dissoziationsgrades. Ferner ist die auf den Al-Anteil entfallende Äquivalentleitfähigkeit größer als im vorigen Fall, erkennbar an den höheren u_{Al} -Werten. Dieses Verhalten weist wiederum auf eine stärkere Ionisation der Al-Komplexe ohne Bildung freier Cl-Ionen hin. Der erhöhten Bildung negativer Al-Komplexe scheint der merklich höhere Gehalt an H-Ionen zu entsprechen, wodurch sich die scheinbare Hydrolyse der des AlCl_3 nähert. Zieht man jedoch bei einem solchen Vergleich in Betracht, daß das Salz AlOCl einem schon zu $\frac{2}{3}$ hydrolysierten Aluminiumtrichlorid korrespondiert und daß ein hydrolytisch zerfallendes Salz-molekül ein Molekül Salzsäure liefert, so wäre die Hydrolyse etwa $\frac{1}{3}$ der des AlCl_3 gleich zu setzen, wenn man ihren Grad als den zerfallenden Bruchteil sämtlicher Moleküle definiert.

* Wir haben nach den gegebenen Daten somit allen Grund anzunehmen, daß bei diesem Salz, in welchem doppelt soviel Hydroxyle auf ein Al-Atom entfallen, als beim $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, die Komplexionisation eine höhere ist und daß sie zum Unterschiede vom Dichlorid auch in höheren Verdünnungen nicht mehr ganz zurücktritt, was in der Unmöglichkeit zum Ausdruck kommt, normale u_{Al} -Werte wenigstens in den der Untersuchung zugänglichen Verdünnungen zu erreichen.

Dieses Verhalten steht keineswegs in Gegensatz zu der Annahme eines binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen. Denn zu solchen führt auch die Komplexionisation



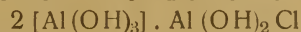
Wir möchten dieser Formulierung gegenüber derjenigen von $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \mid \text{Al}(\text{OH})_2$ den Vorzug geben, weil sie es verständlich macht, daß das eine Al als Zentralatom eines negativen Komplexes wirkt, während das andere ein stabiles positives einwertiges Ion liefert. Für diesen Fall scheint uns die W. Kossel'sche Auffassung der Valenzkräfte sehr

förderlich, nach welcher das Al^{III} mit seinem starken elektrostatischen Felde vier negative Ionen gleichmäßig festhält, wogegen die Verbindung des dreiwertigen Al mit dem zweiwertigen negativen O ein besonders stabiles Ion, das Aluminyll ergibt. Im Sinne dieser Auffassung, die ja mit vielen Erfahrungen über die besondere Stabilität solcher Oxy-metallionen z. B. des Uranyl, Zirkonyll u. s. f. übereinstimmt, kann man von einem Gleichgewichte der Formen $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{AlOCl}$ in der Lösung sprechen, wie dies schon früher [Pauli]¹⁴⁾ geschehen ist.

Es wäre bei diesem Anlasse rückgreifend noch zu erörtern, ob die hier berührten Gesichtspunkte nicht auch für die besprochene Komplexionisation des ersten Oxy-salzes $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ mit Vorteil Anwendung finden können. Wir haben dort zunächst die Komplexionisation $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_3 \mid \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}$ als eine denkbare Form bei mäßigen Konzentrationen erwähnt. Es ist jedoch noch ein anderer Fall möglich, daß sich aus zwei Salz-molekülen unter Wasseraustritt die Form $\text{AlCl}_4 \mid \text{AlO}$ bildet, und wir möchten diese für die wahrscheinlichere halten sowohl wegen des symmetrischen Aufbaues des negativen Komplexes als auch wegen des besseren Verständnisses der verschiedenen Funktion des Al als Zentralatom auf der einen, als stabiles Aluminyll auf der anderen Seite, sowie wegen der Uebereinstimmung des positiven Gliedes bei den beiden Oxy-salzen des Aluminiums. Schließlich darf hier auf die ähnliche Beziehung des zweiwertigen Zirkonyllions zum Zirkonzentralatom in den früher studierten Zirkonkomplexen (loc. cit.) verwiesen werden. Mit der von uns lediglich verwendeten Koordinationszahl 4 tritt das Al den anderen analog als Zentralatom funktionierenden dreiwertigen Elementen dem Au und dem N an die Seite.

IV.

Die chemische Zusammensetzung unseres Peptisatsols wird durch die Formel



wiedergegeben, die durch die physikalisch-chemische Analyse (Tab. V) eine nähere Erläuterung erfährt.

¹⁴⁾ Wo. Pauli, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Wien 1920.

Tabelle V.

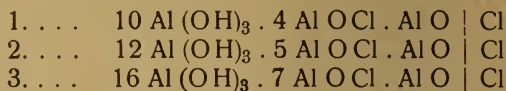
| n_{Cl} | C_{Cl} | α | C_{H} | K | $u_{\text{Al}}^{\text{maxim.}}$ | $u_{\text{Al}}^{\text{minim.}}$ |
|-----------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. 0,02 | $4,23 \cdot 10^{-3}$ | 0,21 | $1,05 \cdot 10^{-4}$ | $8,29 \cdot 10^{-4}$ | 113,8 | 23,0 |
| 2. 0,01 | $1,69 \cdot 10^{-3}$ | 0,17 | $1,07 \cdot 10^{-4}$ | $4,7 \cdot 10^{-4}$ | 168,2 | 25,2 |
| 3. 0,005 | $0,595 \cdot 10^{-3}$ | 0,12 | $0,846 \cdot 10^{-4}$ | $2,68 \cdot 10^{-4}$ | 379 | 31,7 |

Ordnet man das Sol mit den besprochenen Oxyalszen in eine Reihe, so ist eine mit dem steigenden (OH)-Gehalt fortschreitende Aenderung gewisser Eigenschaften nicht zu verkennen, wenn man Verbindungen gleicher analytischer Cl-Konzentration vergleicht. Die Cl-Ionisation hat beim Sol nicht nur stark abgenommen, sondern sie fällt auch mit der Verdünnung, während entsprechend die Konzentration des nichtionischen Cl sich erhöht. Auch die H-Ionenkonzentration zeigt vom ersten zum zweiten Oxyalsz und zum Sol einen merklichen Zuwachs und bei letzterem sogar kaum mehr einen Abfall mit zunehmender Verdünnung. Ganz außerordentlich prägt sich beim Sol die Steigerung der Aequivalentleitfähigkeit des Al-Anteiles aus, wenn man zunächst als dessen Normalität die Cl-Ionisation zugrunde legt. Wir wissen aus analogen Fällen, daß diese scheinbar hohen u -Werte in Wirklichkeit darauf beruhen, daß die zur Berechnung der Aequivalentleitfähigkeit angenommene Normalität der Ionen zu klein ist und sich durch eine Komplexionisation, welche keine freien Cl-Ionen liefert, erhöht. Es ist nun die Frage, wie man im Falle des Sols zu einer näheren Kenntnis dieser Komplexionisation gelangen kann.

Legt man nur die Cl-Ionisation, also gar keine Komplexionisation der Berechnung zugrunde, so gelangt man zu einem Höchstwert der scheinbaren Aequivalentleitfähigkeit des Al-Anteiles u_{Al}^{max} . Man kann jedoch unter Berücksichtigung gewisser Umstände auch das Optimum

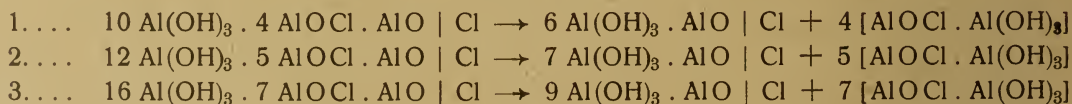
der möglichen Komplexionisation, also einen Minimalwert, das u_{Al}^{min} , ermitteln.

Zunächst läßt sich auf Grund des Dissoziationsgrades das Verhältnis der Cl-ionisierenden und kein freies Cl liefernden Salz-moleküle neben dem Aluminiumhydroxyd ohne Zwang in einfachen Formeln ausdrücken. Man kommt dann in den Verdünnungen 1, 2, 3 zu:



Wir können ferner auf Grund der Messungen an reinstem durch Elektrodialyse bereiteten Al(OH)_3 aussagen, daß eine merkliche Komplexionisation dieser Verbindung z. B. in der Form $\text{Al(OH)}_4 \mid \text{Al O}$ nicht wahrzunehmen ist. Eine solche ist also erst an die Anwesenheit der Chlorhydroxoaluminiumverbindung geknüpft. Würde also ein Oxyalszmolekül zur Bildung eines ionisierenden Komplexes $\text{Al(OH)}_3 \cdot \text{Al O Cl}$ ausreichen, so würde die Höchstzahl der möglichen Bikomplexe durch den Gehalt an nicht ionischem Clor $n_{Cl} - C_{Cl}$ bestimmt sein und die dabei entstehenden Ionen den doppelten Wert $2(n_{Cl} - C_{Cl})$ ergeben. Die aus unserem Sol sich bildenden Bimoleküle würden in dem folgenden Schema (Tab. VI) wiedergegeben sein. Die Zuordnung der nicht an der Komplexionisation teilnehmenden Moleküle Al(OH)_3 ist zunächst willkürlich zu den Cl-ionisierenden Salz-molekülen erfolgt und ist für die Feststellung der Ionennormalität nicht von Belang.

Tabelle VI.



Die auf Grund dieser Aufstellung aus der denkbaren Ionenhöchstzahl berechneten Minimalwerte des u_{Al} sind in dem letzten Stabe der Tabelle V enthalten. Auch sie zeigen allerdings in geringem Maße einen Anstieg mit der Verdünnung, der in den u_{Al}^{max} -Werten gewaltig zum Ausdruck kommt, und worin, ebenso wie in dem steigenden Verbrauch des unionisierten auf Kosten des ionisierten Cl, die zunehmende Komplexionisation in die Erscheinung tritt. Die so gewonnenen Minimalwerte des u_{Al} erscheinen ungefähr halb so groß als die zu erwartende mittlere Beweglichkeit von Kolloidionen, die in der Nähe von 50—60 rez. Ohm gelegen ist. Das würde bedeuten, daß schon die Hälfte des vorhandenen nicht Cl-Ionen spaltenden

Al O Cl in der oben angenommenen Formulierung zur Komplexionisation ausreichen würde oder daß die Komplexionisation nicht nur durch die Reaktion $\text{Al(OH)}_3 + \text{Al O Cl} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \text{ Cl} \mid \text{Al O}$, sondern, da die nötigen Salz-moleküle vorhanden sind, durch die Reaktion $\text{Al(OH)}_2 \text{ Cl} + \text{Al(OH)}_2 \text{ Cl} \rightarrow \text{Al(OH)}_2 \text{ Cl}_2 \mid \text{Al O}$ vollständig gedeckt werden kann. Damit gelangen wir auch für das Sol zu jener Komplexionisation, die schon beim einfachen Aluminylchlorid anzunehmen war und den Vorzug eines symmetrisch gebauten, also stabileren Komplexions besitzt.

Die Zunahme der Komplexionisation mit der Verdünnung kann natürlich nichts daran ändern, daß die Zahl der positiv geladenen Al-Anteile größer bleibt als die der negativen

Al-haltigen Ionen, und zwar um die Konzentration ($C_{Cl} - C_H$) die zu den Al-Anteilen gehörenden freien Cl-Ionen. Anders ist die Frage nach der in den positiven oder negativen Ionen enthaltenen, also mit dem elektrischen Strome in der einen oder anderen Richtung transportierten Aluminiummenge. Denn diese wird davon abhängen, ob, wie ein Blick auf Tabelle VI zeigt, sich die $Al(OH)_3$ -Moleküle an das vorhandene positive AlO oder an die negativen Aluminatkomplexe anlagern, was durch elektrische Ueberführungsversuche leicht entschieden werden kann. Diese ergaben nun ganz eindeutig in der ersten Konzentration Ueberwiegen der kathodischen, in den Verdünnungen Ueberwiegen der anodischen Wanderung des Al, sprechen also mit Sicherheit in dem Sinne, daß die negativen Aluminationen mehr $Al(OH)_3$ zu tragen vermögen als das positive Aluminyl. Mit anderen Worten, es besteht mit fortschreitender Verdünnung neben dem Abbau der Kolloidteilchen die Tendenz, daß das Al-Oxydsol aus einem positiven in ein negatives Kolloid übergeht — eine Tatsache, auf deren Wiederkehr und allgemeine Bedeutung für die Metalloxydsol bereits an anderer Stelle¹⁵⁾ hingewiesen worden ist.

Man kann sich nun noch die Frage vorlegen, ob für diesen bemerkenswerten Unterschied in dem Anlagerungsvermögen und damit

¹⁵⁾ Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 28, 49 (1921).

Gelöst-Erhalten von $Al(OH)_3$ seitens des positiven und negativen Al-Anteiles eine theoretische Deutung möglich ist. Eine solche Möglichkeit scheint uns durch die Kossel'sche Lehre von der elektrischen Natur der Valenzkräfte gegeben zu sein. Wir nehmen darnach in einem Komplex $\left[\begin{smallmatrix} Cl & Al^{III} & Cl \\ Cl & & Cl \end{smallmatrix} \right]$ oder $\left[\begin{smallmatrix} OH & Al^{III} & Cl \\ Cl & & OH \end{smallmatrix} \right]$ eine starke Feldwirkung der im Al^{III} konzentrierten Ladung an, während in dem Ion AlO infolge des angelagerten zweifach negativen, also gegen eine dreifache Al-Ladung mit recht starken elektrostatischen Kräften ausgestatteten O, die Anziehungskräfte des Aluminiums eine starke Abschwächung erfahren haben werden. Das dreiwertige Al-Zentralatom wird also trotz der Abschirmung durch vier negative Ionen eine stärkere Feldwirkung und stärkere Anziehungskräfte ausüben können als im Aluminyl. Bei den Zirkonkomplexen (loc. cit.) hatten wir die entgegengesetzte Erfahrung gemacht. Hier erscheint das zweiwertige Zirkonyl in bezug auf die Fähigkeit $Zr(OH)_4$ anzulagern dem negativen Zirkonatkomplex merklich überlegen, ein Unterschied gegen das Verhalten beim Aluminium, der nicht nur durch die doppelt so hohe Ladung des Zirkonyls, sondern auch durch die stärkere Abschirmung des zentralen Zr^{IV} durch sechs negative Ionen unserem Verständnisse näher gebracht wird.

Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.

Zweite Mitteilung.¹⁾

(Eingegangen am 15. September 1921.)

Von A. Gutbier, Fr. Heinrich und J. Huber.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Nach allem, was wir über den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen bisher hatten feststellen können²⁾, erschien es unbedingt notwendig, den Einfluß der Dauer des Gefrierzustandes auf die Ausflockung von kolloiden Selenlösungen zum Mindesten zunächst bei den durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Selendioxydlösungen entstehenden Präparaten zu untersuchen. Infolgedessen ist die folgende

A. Fünfte Versuchsreihe

angestellt worden.

Versuche Nr. 75 bis 80. Wir bereiteten Reaktionsgemische aus:

¹⁾ Erste Mitteilung: A. Gutbier und F. Flury, Koll.-Zeitschr. 29, 161 (1921).

²⁾ A. Gutbier und F. Flury, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41, 4259 (1908); Koll.-Zeitschr. 29, 161 (1921).

| Versuch Nr. | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
|---------------------------------|-----|----|-----|----|-----|----|
| Teile SeO_2 III ³⁾ | 3,5 | 3 | 2,5 | 2 | 1,5 | 1 |
| Teile SO_2 II ⁴⁾ | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 |

und beobachteten die folgenden Farben in der Durchsicht:

| Präparat | nach | | |
|----------|---------------|------------------|------------------------------|
| Nr. | 10 Minuten | 45. Minuten | 5 Stunden |
| 75 | farblos | farblos | hell rosa |
| 76 | farblos | hellgelb | hell rosa |
| 77 | schwach gelb | hell rötlichgelb | hell rosa |
| 78 | hellgelb | rötlich gelb | hell karmoisinrot |
| 79 | rötlichgelb | gelblich rot | hell blaurot ⁵⁾ |
| 80 | hell rotbraun | bläustichig rot | grünlich rot ⁶⁾ . |

³⁾ Selendioxydlösung III war 1,11 prozentig.

⁴⁾ Schwefeldioxydlösung II enthielt im Kubikzentimeter 0,0154 g SO_2 .

⁵⁾ Mit geringer Abscheidung.

⁶⁾ Mit starkem Bodensatz.

Als man nunmehr Proben von je 10 ccm in Reagenzgläsern in der aus Eis und Natriumchlorid hergestellten Kältemischung einfrieren und stehen ließ, wurde nach $\frac{3}{4}$ Stunden Folgendes festgestellt:

a) Präparat Nr. 75 stellte eine durchaus homogene, farblose Eismasse dar.

b) Probe Nr. 76 war in ebenso homogenes, aber schwach rosafarbiges Eis übergegangen.

c) System Nr. 77 hatte ein hell rosafarbiges homogenes Eis geliefert.

d) Von Präparat Nr. 78 lag eine hellrote gefrorene Masse vor, an deren oberen Rande sich ein sehr kleiner, dunkler Ring von rotem Selen abgesondert hatte.

e) Bei Präparat Nr. 79 war die obere ringförmige Abscheidung noch deutlicher ausgebildet, und am Boden der Eismasse war ebenfalls Anhäufung von rotem Selen nachweisbar.

f) An dem Eis von Versuch Nr. 80 waren die Erscheinungen, die wir bei Präparat Nr. 79 festgestellt hatten, in gleicher, aber noch viel deutlicher ausgeprägter Weise wahrzunehmen.

Wir nahmen die Proben sogleich, nachdem sie $\frac{3}{4}$ Stunden eingefroren und untersucht waren, aus der Kältemischung heraus, ließen sie bei Zimmertemperatur langsam auftauen und untersuchten die Flüssigkeiten sowohl nach 24, als auch nach 48 Stunden. Dabei wurde festgestellt, daß die drei letzten Proben — Nr. 78 bis 80 — beim Auftauen rotes irreversibles Selen ausgeschieden hatten. Die sekundären kolloiden Systeme erschienen nach beiden angegebenen Zeiten in der Aufsicht trübe und wiesen in der Durchsicht folgende Farben auf:

| Präparat Nr. | nach 24 Stunden | 48 Stunden |
|--------------|-----------------|-----------------------|
| 75 | schwach rosa | bläustichig hell rosa |
| 76 | hell rosa | bläustichig hell rosa |
| 77 | hell rosa | bläustichig hell rosa |
| 78 | rotgelb | grünstichig rot |
| 79 | rotgelb | grünlich rot |
| 80 | rotgelb | grünlich rot |

Versuche Nr. 75a bis 80a. Eine zweite Gruppe der oben näher bezeichneten Reaktionsgemische war bereitet worden und wurde in Proben von je 10 ccm 6 Stunden lang in der Kältemischung gefroren erhalten. Bei der Untersuchung der Eismassen ergab sich Folgendes:

a) Präparat Nr. 75a war in eine homogene, schwach rosafarbige Eismasse verwandelt.

b) Probe Nr. 76a stellte ein homogenes, rosafarbiges Eis dar.

c) System Nr. 77a war in rosafarbiges Eis übergegangen und wies am oberen Rande einen kleinen tiefer farbigen Ring auf.

d) Von Präparat Nr. 78a erhielten wir ein hellrotes Eis, an dessen oberem Rande ein dunkler roter Ring deutlich, und an dessen Boden eine vertiefte Abscheidung von Selen eben wahrnehmbar war.

e) Bei der gefrorenen Probe Nr. 79a erschien die ringförmige obere Anhäufung von rotem Selen noch stärker ausgeprägt und war am Boden vermehrte Abscheidung deutlich nachweisbar.

f) Von dem Präparat Nr. 80a lag eine rote Eismasse vor, die am oberen Rande und am Boden eine höhere Konzentration von Selen leicht erkennen ließ.

Mit Ausnahme der beiden ersten Proben tauten alle Eismassen unter Abscheidung von rotem irreversiblen Selen auf, als man sie der Kältemischung entnahm und bei Zimmertemperatur ruhig stehen ließ. Die sekundären Systeme Nr. 75a und 76a waren in der Durchsicht rosafarbig, die der übrigen Proben rotgelb. Alle schieden im Verlaufe von 48 Stunden von neuem rotes irreversibles Selen aus.

Versuche Nr. 75b bis 80b. Dritte Proben der gleichen Reaktionsflüssigkeiten waren in Mengen von je 10 ccm 18 Stunden lang im gefrorenen Zustande in der Kältemischung erhalten worden. Als man dann die Eismassen auf ihre Eigenschaften untersuchte, fand man Folgendes:

a) Präparat Nr. 75b bildete ein hell gelblich-rotes Eis mit deutlich sichtbarer ringförmiger Abscheidung von rotem Selen an seinem oberen Rande.

b) Die Proben Nr. 76b und 77b waren rosa und wiesen den gleichen dunkleren Ring am oberen Rande auf.

c) Von den Systemen Nr. 78b und 79b lagen rote Eismassen vor, die am oberen Rande und am Boden farbig stark vertiefte Abscheidungen erkennen ließen.

d) Das Eis vom Versuch Nr. 80b war vollkommen inhomogen und rot.

Alle tauten, als sie nach der angegebenen Zeit Zimmertemperatur ausgesetzt wurden, unter Absonderung von irreversiblen roten Selen auf. Die sekundären Systeme waren nach Verlauf von 5 Stunden alle orangegelb. Nach 48 Stunden waren die Präparate Nr. 75b und 80b orange, Nr. 79b karmoisinfarbig, die übrigen gelblich rot geworden und hatten erneut irreversibles rotes Selen ausgeschieden.

Versuche Nr. 75c bis 80c. Eine vierte Gruppe der obigen Reaktionsgemische endlich

war 60 Stunden lang in der Kältemischung gefroren gestanden. Die Eismassen waren rötlich und wiesen am Boden starke Anhäufungen von rotem Selen auf. Auch der dunkle Ring am oberen Rande war bei allen Proben deutlich nachweisbar.

Beim Auftauen bei Zimmertemperatur koagulierte die Systeme alle ziemlich weitgehend und lieferten über dem irreversiblen roten Selen teils hell orangefarbige, teils farblose Flüssigkeiten.

Versuch Nr. 82. Das Gemisch von 1 Teil SeO_2 II⁷⁾ und 4 Teilen SO_2 I⁸⁾ war nach einer Minute schwach gelb, nach 8 Minuten deutlich gelb und nach 3 Stunden bläulich rot. Jetzt wurden 3 Proben von je 10 ccm entnommen und wie immer in Reagenzgläsern zum Gefrieren gebracht.

a) Die erste Probe wurde in der Kältemischung $2\frac{1}{2}$ Stunden lang im gefrorenen Zustande erhalten. Sie bildete ein hell bläulich-rotes homogenes Eis und taute bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von irreversiblen bläulichrotem Selen zu einer bläulich hell rosafarbenen Flüssigkeit wieder auf. Das sekundäre System war nur wenig beständig und koagulierte nach wenigen Stunden.

b) Die zweite Probe war 5 Stunden gefroren und bildete ein vollständig inhomogenes Eis, das bläulich hellrot war und dunklere Flocken von Selen enthielt. Eine geregelte Anhäufung am oberen und unteren Rande, wie wir sie schon so oft gesehen hatten, konnte hier nicht festgestellt werden. Das Eis taute zu einer schwach rosafarbenen Flüssigkeit auf und schied dabei weitaus den größten Teil des kolloid gelösten Selen als irreversiblen bläulichroten Bodensatz aus. Am nächsten Tage war auch das Filtrat quantitativ zerstört.

c) Die dritte Probe hatte 7 Stunden lang als Eis in der Kältemischung gestanden. Hier hatte sich fast das gesamte Selen nach dem Boden der gefrorenen Masse zu zusammengeschoben, so daß das darüber befindliche Eis kaum mehr farbig war. Eine ringförmige Abscheidung am oberen Rande war nicht zu erkennen. Die Probe koagulierte vollständig, als wir sie bei Zimmertemperatur langsam auftauen ließen, und das bläulichrote Selen, das als Bodensatz zurückblieb, war auch in frischem Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr kolloid zerteilbar.

⁷⁾ Selendioxydlösung II enthält im Kubikzentimeter 0,0139 g SeO_2 .

⁸⁾ Schwefeldioxydlösung I war 0,564 prozentig.

Die bei gewöhnlicher Temperatur stehende Vergleichsflüssigkeit hatte während der ganzen Zeit Selen noch nicht abgeschieden.

B. Sechste Versuchsreihe.

Bei den Untersuchungen der nicht dialysierten Systeme drängte sich uns die Frage auf, ob der Reduktionsvorgang, dem die Kolloide ihre Entstehung verdanken, in den zu kristallinischem Eis gefrorenen Präparaten noch weiter fortzuschreiten vermöge, oder ob er gehemmt werde. Der Vergleich der durch Auftauen der gefrorenen Massen erhaltenen Flüssigkeiten mit den Proben, die inzwischen bei Zimmertemperatur aufgehoben gewesen waren, konnte nach allem, was unsere bisherigen Versuche hatten erkennen lassen, kein eindeutiges Resultat liefern. Infolgedessen sind in dieser Beziehung noch verschiedene besondere Versuche angestellt worden, von denen die folgenden hier Erwähnung finden sollen.

Versuch Nr. 84. Wir vermischten 12 Teile SeO_2 II mit 38 Teilen SO_2 II, schüttelten die Flüssigkeit kräftig durch, brachten 10 ccm im Reagenzglas sofort in die Kältemischung und ließen andere 10 ccm ebenfalls im Reagenzglas als Vergleichsflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Folgende Erscheinungen wurden beobachtet:

a) Nach 7 Minuten war die Vergleichsflüssigkeit dunkelgelb, die Gefrierprobe noch flüssig und grüngelb.

b) Nach Verlauf von 15 Minuten hatte sich die Farbe der Vergleichsflüssigkeit in helles Rotbraun verwandelt, während die Probe in der Kältemischung zu einem farblosen homogenen Eise zusammengefroren war.

c) Nach 1 Stunde war die Vergleichsprobe rot geworden, und das Eis hatte ganz schwach rosa Farbe angenommen.

d) Nach 8 Stunden hatte sich aus der bei Zimmertemperatur stehenden Flüssigkeit schon etwas rotes Selen abgeschieden. Die gefrorene Probe dagegen war immer noch schwach rosa.

e) Als wir das Eis jetzt bei gewöhnlicher Temperatur langsam auftauen ließen, verflüssigte es sich zu einem rötlichgelben kolloiden System, dessen Farbe sich im Verlaufe von weiteren 24 Stunden nach Rot vertiefte. Die rückstandslos filtrierende Flüssigkeit begann am nächsten Tage schnell und vollständig auszuflocken.

Versuch Nr. 87. Das Reaktionsgemisch wurde bereitet aus 17 Teilen SeO_2 II, 33 Teilen H_2O und 50 Teilen SO_2 I, und bei der systematischen Untersuchung ergab sich das Folgende:

a) Die im Zimmer stehende Vergleichsprobe war nach $\frac{1}{2}$ Stunde rotgelb. Die andere Probe, die sogleich in die Kältemischung eingestellt worden war, hatte sich in homogenes farbloses Eis verwandelt.

b) Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war die Vergleichsflüssigkeit gelbrot, das Eis hellgelb und immer noch homogen.

c) Nach Verlauf von 1 Stunde war die Vergleichsprobe stärker rot geworden, aber noch gelbstichig geblieben; die gefrorene Masse erschien immer noch äußerst schwach gelb.

d) Wir ließen nunmehr das Eis bei Zimmertemperatur auftauen und stellten fest, daß die Reduktion in dem sekundären, schwach gelben System weiter vor sich ging, als man es ruhig stehen ließ. Bevor aber die Flüssigkeit die bei der Vergleichsprobe festgestellte rein rote Farbe angenommen hatte, war sie — nach 3 Tagen — über Nacht zerstört und hatte irreversibles rotes Selen aus den Wandungen und am Boden des Reagenzglases ausgeschieden.

Versuch Nr. 88. Wir vermischten 1 Teil SeO_2 II mit 5 Teilen SO_2 II, ließen eine Probe von 10 ccm an der Winterluft bei -10° im Reagenzglas gefrieren und eine andere im Zimmer stehen.

a) Nach 10 Minuten war die Zimmerprobe grünstichig hellgelb, die Gefrierprobe bereits in Eis verwandelt und äußerst schwach grünlich-gelb.

b) Nach Verlauf von 16 Minuten hatte die Vergleichsflüssigkeit rötlichgelbe Farbe angenommen, und das Eis war sehr schwach grünlich geworden.

c) Nach 40 Minuten war die Vergleichsflüssigkeit immer noch rötlichgelb, das Eis schwach grünlich.

d) Nach 65 Minuten hatte sich die Durchsichtsfarbe der Zimmerprobe in helles Rot umgewandelt. Das gefrorene Kolloid war sehr hellgrün geworden und wies an seinem oberen Rande eine hell rotbraune Trübung auf.

e) Nach 100 Minuten war die flüssige Probe in der Durchsicht hellrot, in der Aufsicht schwach trüb. Die Eismasse hatte sich schwach rosa gefärbt, und die Trübung an ihrem oberen Rande war in eine rotbraune ringförmige Abscheidung übergegangen.

f) Nach Verlauf von 6 Stunden hatte die Vergleichsflüssigkeit rotes Selen an den Wandungen und am Boden des Reagenzglases ausgeschieden und sich in eine hell gelblichgrüne Lösung verwandelt. Das gefrorene System war

hellrot geworden. Die ringförmige Abscheidung am oberen Rande der Eismasse war intensiv rotbraun, und auch am Boden des Eises war Farbvertiefung zu beobachten.

g) Nach 24 und nach 28 Stunden waren die Erscheinungen im Großen und Ganzen bei beiden Proben die gleichen geblieben und hatten nur an Intensität zugenommen.

h) Nach 52 Stunden enthielt die Zimmerprobe fast kein kolloid gelöstes Selen mehr. Sie war schwach grünlich geworden, wies starken irreversiblen Bodensatz von rotem Selen auf, und auch die an den Wandungen des Reagenzglases ausgeschiedenen Teilchen von rotem Selen waren durch frisches Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht wieder kolloid zerteilbar. Die gefrorene Probe war am oberen und am unteren Rande intensiv rot, in der Mitte aber fast farblos.

i) Als wir das Eis nunmehr bei Zimmertemperatur langsam auftauen ließen, entstand eine farblose Flüssigkeit. Das gesamte Selen lag als roter irreversibler Satz am Boden des Reagenzglases.

Versuch Nr. 91. Das Kolloid wurde hergestellt aus 12 Teilen SeO_2 II und 38 Teilen SO_2 I und unter Verwendung der Kältemischung untersucht.

a) Nach 5 Minuten war die Zimmerprobe schwach gelb, die Gefrierprobe noch flüssig und sehr schwach gelb.

b) Nach 15 Minuten war die Vergleichsflüssigkeit gelb, die andere Probe zu farblosem Eis eingefroren.

c) Nach Verlauf von 3 Stunden erschien die Zimmerprobe in der Durchsicht bläulichrot, in der Aufsicht schwach trüb. Das Eis war noch farblos.

d) Nach 5 Stunden war die Flüssigkeit noch unverändert bläulichrot in der Durchsicht und schwach trüb in der Aufsicht. Die gefrorene Probe war noch immer farblos.

e) Nach 19 Stunden fanden wir, daß die Vergleichsprobe einen geringen Niederschlag von rotem Selen ausgeschieden hatte. Die gefrorene Masse war schwach gelblich geworden.

f) Leider mußte der Versuch vorzeitig abgebrochen werden, da das Reagenzglas in der Kältemischung zersprang. Immerhin konnten wir noch feststellen, daß das Eis zu einer gelben Flüssigkeit auftaute, die im Laufe des Tages bei Zimmertemperatur rot wurde und am nächsten Morgen vollständig und irreversibel koaguliert war.

Versuch Nr. 91a. Der Versuch Nr. 91 konnte in der Winterkälte noch einmal wiederholt werden. Dabei wurde Folgendes festgestellt:

a) Nach 12 Minuten war die Zimmerprobe gelb, die an der Luft bei -10° stehende Probe gefroren und farblos.

b) Nach 1 Stunde war die Vergleichsflüssigkeit gelbrot geworden, das Eis aber unverändert farblos geblieben.

c) Nach 2 Stunden hatte die Durchsichtsfarbe der flüssigen Probe einen bläulichen Ton angenommen, doch war von einer Trübung in der Aufsicht noch nichts zu bemerken. Die gefrorene Masse war noch immer farblos.

d) Nach 5 Stunden war die Vergleichsflüssigkeit in der Durchsicht bläulichrot und wies in der Aufsicht eine schwache Trübung auf. Das Eis erschien schwach gelblich.

e) Nach 7 Stunden war an der Zimmerprobe keine weitere Veränderung festzustellen, und das Eis erschien jetzt wieder farblos.

f) Nach Verlauf von 21 Stunden konnte nachgewiesen werden, daß sich aus der Flüssigkeit etwas rotes Selen ausgeschieden hatte, das am Boden des Reagenzglases lag. Das Eis hatte an seinem oberen Rande einen rosafarbenen Schimmer angenommen.

g) Nach 29 Stunden flockte die Vergleichsprobe noch immer sehr langsam weiter aus und war schon deutlich heller geworden. An der gefrorenen Masse konnte eine neue Veränderung nicht wahrgenommen werden. Wir ließen das Eis nunmehr auftauen und erhielten eine sehr schwach gelbrote, vollständig klare Flüssigkeit, die schon nach wenigen Stunden blautschig rot wurde und bald darauf zu Grunde ging.

C. Siebente Versuchsreihe.

Bei der Beschreibung unserer Versuche ist des öfteren darauf aufmerksam gemacht worden, daß bei den länger andauernden Gefrierversuchen die Ausflockung des kolloiden Systems immer am Boden und am oberen Rande der Eismassen erfolgte. Da wir ja immer mit Reagenzgläsern arbeiteten, wünschten wir zu erfahren, ob die untere Gefäßrundung einen Einfluß auf die Art, in der die Ausflockung der gefrorenen Präparate erfolgte, ausübt oder nicht. Wir haben daher noch die folgenden besonderen Versuche angestellt.

Um die Gefäßrundung auf allereinfachste Art und Weise auszuschalten und den kolloiden Systemen Gelegenheit zu geben, auf einer ebenen Fläche einzufrieren, haben wir die Reagenzgläser zuerst mit 2 ccm reinem Wasser angefüllt

und dieses in der Kältemischung zusammenfrieren lassen. Dann gaben wir die gut gekühlten Systeme hinzu und ließen sie auf dieses Eis auffrieren.

Versuch Nr. 95 bis 102. Die Kolloide wurden durch Reduktion von seleniger Säure mittelst schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet, indem wir vermischten:

| Versuch Nr. | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 |
|----------------------------|----|----|----|-----|----|-----|-----|-----|
| Teile SeO_2 II | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Teile H_2O | 3 | 2 | 1 | 0,5 | 0 | 6,5 | 5,5 | 4,5 |
| Teile SO_2 II | 1 | 2 | 3 | 3,5 | 4 | 2,5 | 3,5 | 4,5 |

Wir kühlten die Präparate sogleich stark ab und ermittelten nach $\frac{1}{2}$ Stunde, daß die Systeme Nr. 95, 100, 101 und 102 sehr hellgrün, Nr. 96, 97 und 98 gelblich rot und Nr. 99 hell grünrot waren. Wir ließen nunmehr die gut gekühlten Flüssigkeiten auf das Eis in den Reagenzgläsern auffrieren. Die Trennungsfläche zwischen Eis und gefrorenem Kolloid war dabei zunächst vollkommen scharf. Nach dem Verlaufe von $3\frac{1}{2}$ Stunden wurden die Präparate zum ersten Male untersucht. Dabei wurde Folgendes festgestellt:

a) Bei Versuch Nr. 95 war das Eis farblos, das gefrorene Kolloid sehr schwach rötlich.

b) Das Eis vom Versuch Nr. 96 war ebenfalls farblos. Das gefrorene Hydrosol erschien hell rötlich, an seinem oberen Rande aber deutlich rot.

c) Bei den Versuchen Nr. 97 und 98 war das Eis gleichfalls farblos. Das gefrorene Kolloid war rot und hatte an seinem oberen Rande einen intensiv roten Ring.

d) Das Eis vom Versuch Nr. 99 erschien ganz schwach rosafarbig. Das gefrorene Kolloid war rot und wies ebenfalls am oberen Rande einen intensiv roten Ring auf.

e) Bei den Versuchen Nr. 100 und 101 war das Eis hell, aber deutlich rosa. Das gefrorene Hydrosol war hell rötlich und enthielt einzelne rote Flocken. Am oberen Rande der Eismassen war der rote Ring deutlich wieder nachweisbar.

f) Das Eis vom Versuch Nr. 102 war farblos. Das gefrorene Kolloid erschien schwach rötlich, und die rote ringförmige Abscheidung an seinem oberen Rande war deutlich wahrnehmbar vorhanden.

Nach 23 Stunden wurden die Präparate zum zweiten Male mit folgenden Resultaten untersucht:

a) Präparat Nr. 95 hatte sich nur insofern etwas verändert, als jetzt am oberen Rande des gefrorenen Hydrosols der rote Ring ebenfalls aufgetreten war.

b) Bei Präparat Nr. 96 war das Eis ganz schwach rosa. Die ringförmige Abscheidung am oberen Rande des gefrorenen Kolloids hatte an Intensität auffallend zugenommen.

c) Die Präparate Nr. 97 und 98 hatten keine weitere Veränderung erfahren.

d) Bei Versuch Nr. 99 war das Eis hell, aber deutlich rosa, das gefrorene Hydrosol hell rötlich geworden. Die rote Farbe des oberen Ringes hatte sich sichtlich verstärkt.

e) Das Eis der Präparate Nr. 100 und 101 war rosa geworden. Aus dem aufgefrorenen, hell rötlichem Kolloid waren die roten Flocken verschwunden, der rote Ring am oberen Rande bestand aber noch.

f) Bei Präparat Nr. 102 schimmerte das Eis jetzt rosa. Die Farbe des gefrorenen Hydrosols war noch rosa verblaßt. Die ringförmige Abscheidung am oberen Rande war stärker rot geworden.

Nun ließen wir die Eismassen bei Zimmertemperatur langsam auftauen. Sie schieden alle mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Selen aus, das sich als irreversibel erwies. Die entstehenden Flüssigkeiten waren bei Versuch Nr. 95, 96 und 97 orange, Nr. 98 hell karmin, Nr. 99 sehr hell bläulich und sonst farblos.

Versuch Nr. 106 bis 109. In analoger Weise sind Gefrierversuche über Eis auch noch mit Präparaten von kolloidem Selen angestellt worden, die durch Reduktion von seleniger Säure mittelst einer 8,94prozentigen Lösung von primärem Ammoniumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden waren. Wir mischten:

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Versuch Nr. | 106 | 107 | 108 | 109 |
| Teile SeO_2 III | 5,5 | 5,0 | 4,5 | 4,0 |
| Teile $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |

und kühlten die Flüssigkeiten sofort ab. Sie waren nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit Ausnahme von Präparat Nr. 109, das farblos geblieben war, grüngelb geworden. Als wir sie nun auf Eis aufrieren und dann 18 Stunden lang gefroren gelassen hatten, ergab sich bei der Untersuchung folgendes:

a) Bei Präparat Nr. 106 war die Trennungsfäche zwischen dem reinen Eis und aufgefrorenen Kolloid verschwunden. Wir fanden in dem Reagenzglas eine farblose, mit grün-roten Flocken unregelmäßig durchsetzte Eismasse vor, an deren oberen Rande sich ein schwach brauner Ring nachweisen ließ.

b) Bei Versuch Nr. 107 hatte sich über dem farblosen Eis bei scharf erhaltener Trennungs-

fläche eine zweite farblose Eismasse mit ausgedehntem hellbraunen Kern gebildet. Am oberen Rande war Abscheidung in Form eines breiten hellbraunen Rings zu bemerken.

c) Bei Präparat Nr. 108 waren dieselben Erscheinungen festzustellen mit dem Unterschiede, daß der Kern der Eismassen und die ringförmige Abscheidung grün waren.

d) Bei Versuch Nr. 109 war das Eis wieder farblos, das aufgefrorene Kolloid schwach rosa und homogen.

Als wir jetzt wieder auftauen ließen, lieferten die Präparate Nr. 106 und 107 blaustichige Flüssigkeiten, aus denen sich reichlich Selen ausgeschieden hatte, Präparat Nr. 108 ein sehr hellgrünes System mit wenig Niederschlag von Selen und Präparat Nr. 109 eine farblose Flüssigkeit.

Versuch Nr. 114 bis 120. Da wir auf Grund der vorhergehenden Versuche erkannt hatten, daß tatsächlich die Form des Gefäßes einen bestimmten Einfluß auf die Ausflockung der gefrorenen Kolloide auszuüben vermag, und daß die Ausflockung der Systeme im Gefrierzustande im allgemeinen an der Berührungsstelle mit Luft beginnt, sowie daß bei den auf Eis aufgefrorenen Kolloiden Diffusion der dispersen Phase in die untere Eismasse statthat, haben wir noch Versuche angestellt, um Systeme von kolloidem Selen in Kapillarröhrchen einfrieren zu lassen. Eigentümlicherweise mußte aber festgestellt werden, daß die Präparate unter diesen Bedingungen kaum zum Gefrieren zu bringen waren; während Proben in Reagenzgläsern in der Kältemischung längst eingefroren waren, fand sich in den Kapillarröhrchen noch immer Flüssigkeit vor. Die Bedingungen für das Gefrieren von Kolloiden in Kapillaren scheinen also von besonderer Art zu sein.

D. Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Die Ergebnisse der fünften Versuchsreihe lehren in Uebereinstimmung mit dem, was vorübergehend schon bei unseren früheren Versuchen beobachtet wurde, daß die Empfindlichkeit undialysierter, mit Hilfe von Schwefeldioxyd bereiteter kolloider Selenlösungen gegen Kälte mit der Gefrierdauer ansteigt. Die Systeme vertragen kurzes Gefrieren im allgemeinen ganz gut und tauen dann zu typischen Kolloiden wieder auf. Länger andauerndes Gefrieren erhöht ihre Neigung, beim Auftauen irreversibel zu koagulieren, und bewirkt auch sogar Ausflockung im Eis. Soweit die Resultate der zweiten Versuchsreihe zum Vergleiche mit heran-

gezogen werden können, zeigen dialysierte und nicht dialysierte Präparate von kolloidem Selen in dieser Beziehung keine grundsätzlichen Unterschiede. Es scheint freilich, als seien die dialysierten Systeme noch etwas stärker empfindlich.

2. Aus den Versuchen der sechsten Reihe ergibt sich, daß die von Schwefeldioxyd auf selenige Säure ausgeübte Reduktionswirkung durch Einfrieren der Gemische zunächst in sehr auffälliger Weise gehemmt wird. Bleibt das System sehr lange gefroren, so flockt das gebildete Kolloid im Eise aus. Und durch die Ausflockung scheint — Versuch Nr. 88 weist wenigstens darauf hin — der Reduktionsvorgang auch in der gefrorenen Masse wieder befördert zu werden. Die Ausflockung scheint eine Art Keimwirkung auszuüben, durch die die Reduktion in der Eismasse beschleunigt wird, so daß schließlich in der lange Zeit gefrorenen Probe mehr Selen ausgeschieden ist, als bei einer bei gewöhnlicher Temperatur aufgehobenen

Probe in der gleichen Zeit. Im allgemeinen beginnt die Ausflockung der gefrorenen Sole an der Berührungsstelle mit der Luft, indem sich am oberen Rande des Eises ein farbiger Ring bildet. Beim Arbeiten mit Reagenzgläsern findet aber auch an den gewölbten unteren Teilen des Eises Anreicherung von Selen statt.

3. In der siebenten Versuchsreihe konnte nachgewiesen werden, daß die Form des Gefäßes, in dem die Kolloide gefrieren, einen bestimmten Einfluß auf die Ausflockung der gefrorenen Systeme auszuüben vermag. Bei den auf Eis aufgefrorenen Kolloiden findet bei längerer Gefrierdauer Diffusion der dispersen Phase in die untere Eismasse statt. Versuche, kolloides Selen in Kapillarröhrchen einfrieren zu lassen, führten zu dem eigenartigen Ergebnis, daß die Systeme unter diesen Bedingungen kaum zum Gefrieren zu bringen waren.

Stuttgart, im Juli 1921.

Einige elektroosmotische Versuche mit de Haën'schen Membranfiltern.

Von P. H. Prausnitz (Jena).

(Eingegangen am 13. August 1921.)

(Aus dem Laboratorium der Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft) in Berlin SW. 68, Lindenstraße 35.)

Im Sommer 1919 führte ich im Laboratorium der Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft) in Berlin eine Untersuchung aus, die den Einfluß verschiedener Elektrolyte auf Diaphragmen klarstellen sollte. Hierüber sind schon eine sehr große Zahl namhafter Forschungen angestellt worden; aber die Versuchsanordnung der früheren Forscher ließ nicht ohne weiteres eine Anwendung der Resultate auf die bei der Elektro-Osmose Akt.-Ges. vorliegenden technischen Probleme zu. Eine Veröffentlichung der Versuchsergebnisse mußte aus patentrechtlichen Gründen vorerst zurückgestellt werden; nachdem die betreffenden Fragen sich erledigt haben und nachdem A. Gyemant¹⁾ auf einem nahe verwandten Gebiet interessante Versuchsergebnisse veröffentlicht hat, ist mir von der Berliner Firma nunmehr die Genehmigung zur Veröffentlichung der vor zwei Jahren gemachten Untersuchungen erteilt worden. Wenn auch die ganze Arbeit nur ein Bruchstück der ursprünglich geplanten Untersuchung darstellt, so sind doch aus der

Eigenart der Anordnung eine Reihe auffallender Ergebnisse zu verzeichnen. Es ist nicht meine Absicht, einen genauen kritischen Vergleich des Befundes mit allen bisherigen Literaturangaben durchzuführen. Ich möchte nur an Hand der Versuchsprotokolle darauf hinweisen, wie auf dem von mir vorgeschlagenen Wege sich Daten finden lassen, die für die technische Anwendung elektroosmotischer Vorgänge Grundlagen geben.

Soweit sich die Patente der Elektro-Osmose Akt.-Ges. auf rein elektroosmotische Verfahren beziehen, gehen sie auf die Verwendung der verschiedenartigsten Diaphragmenmaterialien in ihrer Wechselwirkung mit den verschiedensten Lösungen von Elektrolyten, echt gelösten Nichtelektrolyten und Kolloiden zurück. Die Diaphragmen bestehen zum Teil aus keramischen Massen, zum Teil aus pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Membranen oder Geweben. Um nun in ganz einfachen Versuchen einen Maßstab für die elektroosmotische Flüssigkeitsverschiebung unter dem Einfluß verschieden konzentrierter Elektrolyte festzustellen, wurde ein Diaphragmenmaterial gewählt, das stets chemisch gleichartig, aber von wechselnder

¹⁾ A. Gyemant, Koll.-Zeitschr. 28, 103 (1921).

Porengröße war. Hierzu bediente ich mich der auf den Arbeiten von Zsigmondy und Bachmann²⁾ fußenden, von de Haën hergestellten Membranfilter. Ein gutes Vergleichsmaß für den Flüssigkeitswiderstand solcher Membranfilter ist die Wassermenge, die bei konstantem Wasserdruck in der Zeiteinheit durchfließt³⁾.

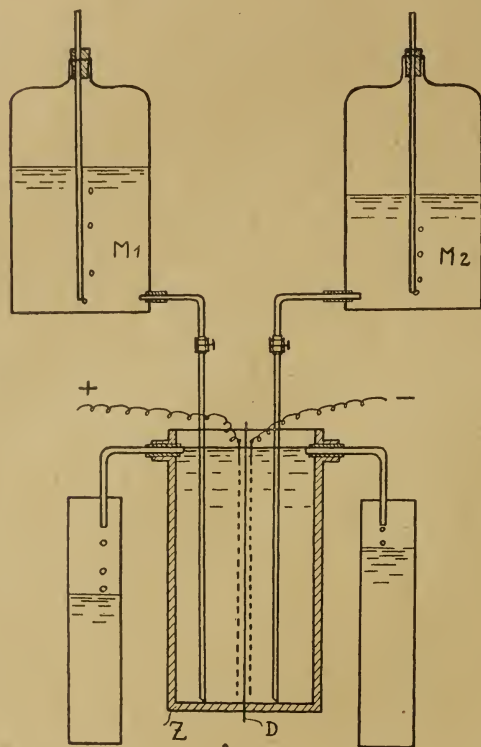


Fig. 1

Die nebenstehende Figur zeigt die Versuchsanordnung. M1 M2 sind Mariotte'sche Flaschen von 5—10 Liter Inhalt⁴⁾, in denen sich je nach den einzelnen Versuchen destilliertes Wasser oder die verschiedenen zur Verwendung gelangenden Elektrolyten befanden; diese Lösungen flossen mit durch Quetschhahn regulierbarer Geschwindigkeit in die beiden Abteile des Elektrolyseurs Z, die durch ein als Diaphragma dienendes Membranfilter D voneinander getrennt waren. Z selbst bestand aus zwei aufeinander abgeschliffenen Porzellanhalbtögen, von denen jede Seite einen Ueberlauf besaß; die beiden Seiten wurden in einem Metallrahmen mit Schrauben gegeneinander

gepreßt. Als Elektroden dienten auf der anodischen Seite stets Platindrahtnetze, auf der kathodischen Seite wurden teils ebensolche, teils Messingdrahtnetze benutzt. Ampèremeter und Voltmeter, sowie Wasserwiderstand waren in den Stromkreis eingeschaltet.

Die Versuche nahmen nun folgenden Verlauf: Zuerst lief in beide Teile von Z destilliertes Wasser unter Stromdurchgang zu, bis die Stromstärke konstant blieb und eine konstante schwache kathodische Endosmose sich einstellte (1—2 lit/Std.). Nun wurde der zu untersuchende Elektrolyt auf der einen Seite statt des Wassers ständig zufließen gelassen, auf der anderen Seite floß Wasser durch. Die Klemmspannung wurde konstant gehalten. Wenn die Stromstärke konstant geworden war, (dies war manchmal schwer zu erreichen), hatte sich im System ein stationärer Zustand herausgebildet; die elektrische Energie drückte dann in der Zeiteinheit stets die gleiche Flüssigkeitsmenge durch das Diaphragma hindurch. Es wurden dann auf beiden Seiten von Z die in einer bestimmten, mit der Stoppuhr abgemessenen Zeit sich sammelnden Ueberläufe aufgefangen und untersucht. Bei dem provisorischen Charakter und dem technischen Endziel der ganzen Versuchsreihe begnügte ich mich mit der Bestimmung der Azidität oder Alkalität und der spezifischen Leitfähigkeit der überlaufenden Flüssigkeiten. Die Leitfähigkeit wurde in einem Thermostaten von Köhler-Leipzig bei +25° C gemessen. — Um den Einfluß der Elektro-Osmose festzustellen, wurden nach dem Versuch die überlaufenden Flüssigkeitsmengen ohne Stromdurchgang beobachtet; der Ueberlauf stimmte dann auf jeder Seite der Zelle mit dem Zulauf überein.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß in der geschilderten Versuchsanordnung zwei wesentliche Unterschiede gegenüber der sonst bei wissenschaftlichen Versuchen über Elektroosmose üblich gewesenen Anordnung vorhanden sind, von denen die eine aber in zahlreichen Patenten der Elektro-Osmose Akt.-Ges. schon beschrieben wurde. Einmal ist der Querschnitt der Membran groß im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolumen und die Elektroden liegen beiderseits dicht an der Membran, so daß das ganze Spannungsgefälle an der Membran selber wirken kann. Andererseits hat man im allgemeinen den elektrischen Strom auf eine gerade im Apparat befindliche Lösung wirken lassen, ohne die erhebliche Ionenverschiebung ausgleichen zu können; ich

²⁾ R. Zsigmondy u. W. Bachmann, D. R. P. 329060 (1916), 329117 (1916), 334063 (1920).

³⁾ Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen (2. Auflage), 84.

⁴⁾ In der Zeichnung außer Maßstab angegeben.

habe versucht, hier eben einen stationären Zustand durch ständigen Zulauf einer bestimmten Lösung auf jeder Seite der Membran aufrecht zu erhalten.

Die Arbeit von Barratt und Harris⁵⁾ kommt unter Benützung von Membranen von Gelatine, Agar-Agar und Pergamentpapier in einem U-Rohr zu prinzipiell ähnlichen Resultaten wie ich; aber der große Elektrodenabstand vom Diaphragma und der fehlende Zulauf des Elektrolyten geben doch kein so deutliches Bild der quantitativen Verhältnisse.

1. Wasserdurchlässigkeit der Membranfilter.

Die Prüfung der Wasserdurchlässigkeit geschah so, daß eine innen mit Zellonlack ausgestrichene Röhre von 43 cm Höhe der Wassersäule und ca. 5 cm Durchmesser mit Flansch auf einen ebenfalls lackierten Eisenfuß aufgeschraubt wurde; zwischen Rohr und Fuß wurden die Diaphragmen, mit Gummiringen abgedichtet, eingespannt. Eine Mariotte'sche Flasche hielt das Wasserniveau konstant.

Bei Verwendung reinsten destillierten Wassers zeigte sich stets mit der Zeit eine mehr oder weniger schnelle Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit des Wassers.

Auf die Ursache dieser Erscheinung wurde nicht näher eingegangen. Sie spricht jedenfalls dafür, daß auch beim elektroosmotischen

Dauerbetrieb auf eine gewisse Reibungszunahme im Diaphragma zu rechnen sein dürfte. Zweifellos handelt es sich hier um Beeinflussung der Quellung des Gels der Substanz unter dem Einfluß der verschiedenen Elektrolyte.

Ich gebe einige Werte, berechnet auf ablaufende ccm/Stunde, in Tabelle I an.

Tabelle I.

| Filter Nr. | 1. Stde. | 2. Stde. | 3. Stde. | 4. Stde. |
|------------|------------------------------|----------|----------|----------|
| 10/01, neu | 1260 | < 820 | | |
| 10/01 | 1210 | | | |
| 20 „ | 565 | 176 | 154 | 134 |
| 20 „ | 325 | | | |
| 318 „ | 190 | | | |
| 320 „ | 155 | | | |
| 320 „ | 74 | 113 | ? | 79 |
| 9/180 „ | 13 (Durchschnitt v. 4 Stdn.) | | | |
| 9/180 | 4 | | | |

2. Beschreibung eines Versuches als Beispiel.

Zur Erläuterung des Verfahrens greife ich einen beliebigen Versuch heraus.

Nr. 36. Elektrolyt: 0,033 molar NH_3 . Spezifische Leitfähigkeit = 299×10^{-6} . Neues Diaphragma D 320. 100 qcm freie Diaphragmenoberfläche. Elektroden beiderseits ca. 3 mm vom Diaphragma entfernt. Platinanode, Messingkathode.

a) Zulauf: Wasser zum Kathodenraum, NH_3 zum Anodenraum.

| Zeit Minuten | Spannung Volt | Stromstärke Ampère | Temperatur | | Ueberlauf, gemessen während 3 Minuten (berechnet auf ccm/Std.) | |
|-----------------|------------------|-----------------------|------------|----------|---|----------|
| | | | Kath.-Raum | An.-Raum | Kath.-Raum | An.-Raum |
| 0 | 80 | 0,7 | 25° | 19° | 8040 | 2070 |
| 1 | 86 | 0,86 | | | | |
| 5 | 86 | 1,1 | | | | |
| 8 | 86 | 1,3 | | | | |
| 10 | 86 | 1,4 | | | | |
| 13 | 86 | 1,3 | | | | |
| 18 | 86 | 1,3 | | | | |
| stromlos | | | | | 4800 | 5280 |

Die Differenzen ergeben 3240 bzw. 3210, im Mittel also **3225 ccm** als den Betrag der stündlich durch kathodische Elektro-Osmose von der Anoden- zur Kathodenseite transportierten Flüssigkeitsmenge. — Die überlaufenden Flüssigkeiten während des stationären Zustandes (bei der fünften Ablesung) werden untersucht; das Ammoniak wird dabei mit Methylorange

als Indikator gegen Kahlbaum'sche 0,1n H_2SO_4 titriert.

Kathodenüberlauf: 0,0145 n alkalisch; spezifische Leitfähigkeit: 169×10^{-6} .

Anodenüberlauf: 0,0275 n alkalisch; spezifische Leitfähigkeit: 560×10^{-6} .

Die Konzentration des Ammoniaks nimmt im Anodenraum ab, weil ein Teil ständig mit dem Wasser in den Kathodenraum wandert; die Zunahme der Leitfähigkeit gegenüber der Aus-

⁵⁾ J. O. W. Barratt u. A. B. Harris, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 221 (1912).

gangslösung deutet dabei auf eine Anomalie hin, wie sie in sehr vielen Versuchen aus verschiedenen, meist nicht feststellbaren Gründen beobachtet wurde. In diesem Falle, bei Verwendung eines frischen Membranfilters und des ammoniakalischen Elektrolyten, könnte sie wohl auf der Abspaltung eines Teils der Säure aus dem Zelluloseester des Filtermaterials beruhen; hiergegen spricht aber die Ammoniakbilanz:

Es laufen im Anodenraum zu: $n \text{ NH}_3$
 $5280 \times 0,033 = 174,2 \text{ ccm},$

Es laufen im Anodenraum ab:

$$2070 \times 0,0275 = 56,9 \text{ ccm},$$

Im Kathodenraum laufen über:

$$8040 \times 0,0145 = 116,6 \text{ ccm},$$

$$\text{zusammen: } 173,5 \text{ ccm},$$

so daß eine Absättigung des Ammoniaks mit Säure oder ein Verlust durch kathodische Ammoniakgasentwicklung nicht in Erscheinung tritt. — Trotz der häufigen Anomalien stellte ich aber bei den meisten Versuchen die spezifische Leitfähigkeit fest, da sie oft auch positive Schlüsse zu ziehen erlaubte.

b) Zulauf: NH_3 zum Kathodenraum, Wasser zum Anodenraum.

| Zeit Minuten | Spannung Volt | Stromstärke Ampère | Temperatur | | Ueberlauf, gemessen während 3 Minuten (berechnet auf ccm/Std.) | |
|-----------------|------------------|-----------------------|------------|----------|---|----------|
| | | | Kath.-Raum | An.-Raum | Kath.-Raum | An.-Raum |
| 3 | 86 | 0,34 | 19° | 20° | | |
| 13 | 86 | 0,34 | | | 9060 | 1080 |
| 19 | 86 | 0,35 | 20° | 20° | | |
| stromlos | | | | | 5160 | 5160 |

Die Differenzen ergeben im Mittel **3990 ccm**, die elektroosmotisch zur Kathode getrieben worden sind. Während bei der Anordnung des Versuches a) aber 0,43 Ampèrestunden pro lit. aufgewendet wurden, genügt hier ein Aufwand von 0,09 Ampèrestunden pro lit. Um dem Diaphragma diejenige Aufladung zu geben, die zum Durchtritt großer Flüssigkeitsmengen nötig ist, braucht man also nicht den aufladenden Elektrolyten der Flüssigkeit zuzusetzen, die das Diaphragma durchdringt, sondern es genügt deren Anwesenheit auf der „anderen“ Seite. Man kann wohl daraus schließen, daß es Hydroxylionen sind, die die Aufladung des Diaphragmas bedingen, die auch bei der Anordnung b) in das Diaphragma eintreten müssen und zwar scheinbar ebensogut, als wenn sie mit der elektroosmotisch verschobenen Wassermasse mitgeführt werden.

Die Untersuchung der ablaufenden Lösungen ergibt: Kathodenüberlauf: $0,0185 n$ alkalisch; spezifische Leitfähigkeit 202×10^{-6} . Anodenüberlauf: neutral; spezifische Leitfähigkeit 11×10^{-6} .

Hierzu ist zu bemerken, daß die spezifische Leitfähigkeit des angewandten destillierten Wassers 6×10^{-6} betrug.

Die Ammoniakbilanz stimmt innerhalb der Versuchsfehlergrenze:

Zulauf im Kathodenraum:

$$5160 \times 0,033 = 170,3 \text{ ccm } n \text{ NH}_3,$$

Ablauf vom Kathodenraum:

$$9060 \times 0,0185 = 167,6 \text{ ccm } n \text{ NH}_3.$$

Die Leitfähigkeiten entsprechen dem zu erwartenden Resultat.

c) Anordnung wie b, Beschleunigung des Zulaufs zum Kathodenraum.

| Zeit Minuten | Spanng. Volt | Stromstärke Ampère | Ueberlauf, gemessen während 3 Minuten (berechn. auf ccm/Std.) | |
|-----------------|-----------------|-----------------------|--|----------|
| | | | Kath.-Raum | An.-Raum |
| 2 | 86 | 0,33 | | 1200 |
| 4 | 86 | 0,34 | 17100 | 5040 |
| stromlos | | | 13260 | |

Kathodische Elektro-Osmose: 3840 ccm/Std.

Kathodenüberlauf:

$0,0260 n$ alkalisch; spezifische Leitfähigkeit 242×10^{-6} .

Anodenüberlauf:

neutral; spezifische Leitfähigkeit nicht bestimmt.

Ammoniakbilanz:

Zulauf im Kathodenraum:

$$13260 \times 0,033 = 437,6 \text{ ccm } n \text{ NH}_3,$$

Ueberlauf vom Kathodenraum:

$$17100 \times 0,026 = 444,6 \text{ ccm } n \text{ NH}_3.$$

Auch bei Beschleunigung der Durchspülung des Kathodenraumes mit NH_3 ändert sich das Bild nicht.

d) 0,033 n NH_3 läuft zu beiden Seiten des Diaphragmas ständig zu.

| Zeit Minuten | Spanng. Volt | Stromstärke Ampère | Ueberlauf, gemessen während 3 Minuten (berechn. auf ccm/Std.) | |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|--|--------------|
| | | | Kath.-Raum | An.-Raum |
| ca. 10 strom- los | 86 | 2,4 | 10440 4200 | 3540 9000 |

Die Daten sind nicht sehr genau. Aus den Differenzen berechnet sich die kathodische Elektro-Osmose zu 5460 bzw. 6240, im Mittel zu 5850 ccm/Std.

Kathodenüberlauf:

0,033 n alkalisch; spezifische Leitfähigkeit: 271×10^{-6} .

Anodenüberlauf:

0,0275 n alkalisch; spezifische Leitfähigkeit: 522×10^{-6} .

Die völlig anormalen Leitfähigkeitsverhältnisse hier sind nicht aufgeklärt. Daß die Anodenflüssigkeit weniger alkalisch ist als die dort zulaufende Lösung, deutet auf eine zu erwartende Wanderung von NH_3 zur Kathode, wie sie auch im Versuch a auftritt.

Stellt man nun die kathodische Elektro-Osmose für die vier Teile dieses Versuches zusammen, so ergibt sich:

Tabelle II.

| Versuch Nr. | Zulauf wo? | Kathodische Elektro-Os- mose ccm/Std. | Energieverbrauch | |
|----------------|-----------------------------|--|------------------|-------------|
| | | | Amp. Std. | Kilow.-Std. |
| | | | pro Liter | |
| 36 a | A (Anoden- raum) | 3225 | 0,43 | 0,037 |
| b | K (Kathoden- raum) | 3990 | 0,09 | 0,008 |
| c | K (Kathoden- raum) | 3840 | 0,09 | 0,008 |
| d | K und A (in beide Räume) | 5850 | 0,41 | 0,035 |

3. Der Einfluß der Porengröße der Diaphragmen.

Mit einer etwa 0,035 molaren Ammoniaklösung wurden in dem eben beschriebenen Zweizellenapparat verschiedene de Haën'sche Membranfilter von 100 qcm Oberfläche miteinander verglichen. Die Versuche wurden nach Art des in Abschnitt 2 beschriebenen Versuches 36 ausgeführt und in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

| Ver- such Nr. | Elektrolyt | | Diaphragma | Zulauf- geschwindigkeit ccm/Std. | | Katho- dische Elektro- Osmose ccm/Std. | Reaktion des Ueberlaufes | | Leitfähigkeit des Ueberlaufes | | Stromrelation | | |
|-------------------------|-----------------------|---------------|------------|--|---------|--|------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------|------|--------------------|
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Molare Konzentration | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Nr. | Durch- lässigkeit ccm/L. Stde. | Kathode | Anode | Kathode mol NH_3 | Anode mol NH_3 | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ | Volt | Amp. | Amp. Std. Liter |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 66 c | 0,0345 | A | 3/180 | 10 | 5100 | 6660 | 0,012 | 0,026 | 158 | 378 | 110 | 1,5 | 10,0 |
| d | 0,0345 | K | 3/180 | 10 | 1500 | 3960 | 0,030 | Spur alk. | 308 | 6 | 110 | 0,45 | 3,0 |
| b | 0,0345 | K u. A | 3/180 | 10 | 3420 | 4020 | 0,046 | 0,013 | 310 | 365 | 111 | 2,7 | 8,57 |
| 36 a | 0,033 | A | 320 | 155 | 4800 | 5280 | 0,015 | 0,028 | 169 | 560 | 86 | 1,4 | 0,43 |
| b | 0,033 | K | 320 | 155 | 5160 | 5160 | 0,019 | neutral | 202 | 11 | 86 | 0,34 | 0,09 |
| c | 0,033 | K | 320 | 155 | 13260 | 5040 | 0,026 | neutral | 242 | — | 86 | 0,33 | 0,09 |
| d | 0,033 | K u. A | 320 | 155 | 4200 | 9000 | 0,033 | 0,028 | 271 | 522 | 86 | 2,4 | 0,41 |
| 63 a | 0,036 | A | 20 | 380 | 2220 | 11160 | 0,026 | 0,032 | 220 | 370 | 110 | 1,7 | 0,26 |
| b | 0,036 | K | 20 | 380 | 2280 | 9600 | 0,018 | neutral | 209 | 6 | 110 | 0,13 | 0,06 |
| c | 0,036 | K u. A | 20 | 380 | 1980 | 11760 | 0,036 | 0,034 | 293 | 321 | 110 | 1,4 | 0,26 |
| 72 d | 0,038 | A | 10/01 | 1210 | 3420 | 9060 | 0,021 | 0,031 | 174 | 506 | 110 | 1,25 | 0,30 |
| c | 0,038 | K | 10/01 | 1210 | 6540 | 13200 | 0,027 | neutral | 258 | 7 | 112 | 0,08 | 0,03 |
| b | 0,038 | K u. A | 10/01 | 1210 | 5160 | 11160 | 0,037 | 0,032 | 229 | 529 | 110 | 2,0 | 0,32 |

Die kathodische Elektro-Osmose ist meist am stärksten, wenn die NH_3 -Lösung zu beiden Seiten des Diaphragmas zufließt; bei Versuch 63 ist das Maximum der Elektro-Osmose bei Zulauf von NH_3 zum Anodenraum. In den Versuchen 36 und 66 ist die kathodische Elektro-Osmose etwa gleich stark beim Zulauf von NH_3 zur + oder - Seite; sonst scheint sie — was auch die weiteren Untersuchungen meist bestätigen — am geringsten zu sein, wenn der Elektrolyt nur zur - Seite fließt, während die + Seite von Wasser durchflossen wird.

Das dichteste Filter 3/180 gibt nicht nur eine sehr schwache Elektro-Osmose, sondern hier ist auch die Stromrelation sehr ungünstig. Filter 20 stellt etwa das Optimum dar; aber ob nun die Wasserdurchlässigkeit 155, 180 oder 1210 ccm in der ersten Stunde (bezogen immer auf 43 cm Wassersäule) beträgt, so ist hier die Porengröße im Einzelnen auf die Elektro-Osmose nicht von großem Einfluß. Geht man, was außerhalb des Rahmens dieser Versuche steht, zu Stofftöchern über, durch die das Wasser glatt durchläuft, so hört mit gewöhnlichen wässrigen Elektrolytlösungen jede Elektro-Osmose auf; Diaphragma 10/01, das größte in den Handel gebrachte Membranfilter, dürfte etwa die Grenze des Brauchbaren sein.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurden die weiteren Versuche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen der verschiedenen Elektrolyte stets mit einer der mittleren Diaphragmenarten ausgeführt.

Es ist wert, an Hand der Tabelle III auf das von mehreren Forschern ermittelte Gesetz hinzuweisen, welches Freundlich⁶⁾ mit den Worten faßt: „Hält man die Stromstärke konstant, so ist die transportierte Flüssigkeitsmenge unabhängig vom Querschnitt und von der Länge der Kapillaren“, also wohl auch von der Porosität eines Diaphragmas. Stellt man für den Fall des Zulaufes von NH_3 nur in den Anodenraum Stromstärke und kathodische Endosmose aus meinen obigen Versuchen kurz zusammen, so ergibt sich:

Tabelle IV.

| Filter Nr. | Durchlässigkeit der Filter ccm/l. Stde. (43 cm Wasserdruk) | Kathodische Elektro-Osmose ccm/Std. | Stromstärke Ampère | Klemmspannung Volt |
|------------|--|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | |
| 3/180 | 10 | 150 | 1,5 | 110 |
| 320 | 155 | 3225 | 1,4 | 86 |
| 20 | 380 | 6480 | 1,7 | 110 |
| 10,01 | 1210 | 4115 | 1,25 | 110 |

⁶⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 226.

Zweifelloos stellt also das Filter 20 für die vorliegenden Versuchsbedingungen und scheinbar im Gegensatz zu dem nach Freundlich angeführten Gesetz ein ausgesprochenes Optimum dar. Möglicherweise beruht das abweichende Verhalten auf einer Quellungsänderung der von mir benützten Membranen⁷⁾.

4. Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen unter Verwendung der Filter 318 und 320 wurden mehrfach verändert, die Ammoniakkonzentration nur innerhalb beschränkter Grenzen.

Da ich später bei anderen Elektrolyten näher auf derartige Versuche eingehe, beschränke ich mich hier auf die wesentlichsten Beobachtungen (Tab. V).

Die Ergebnisse dieser Versuche erscheinen unübersichtlich. Es ist allerdings unmöglich, in die Tabelle alle Einzelheiten aufzunehmen. Man muß sich vergegenwärtigen, daß z. B. bei Versuch 12b NH_3 über doppelt so schnell zum Anodenraum fließt, wie bei Versuch 13b; dementsprechend ist die Konzentration im Ablauf des Kathodenraumes, wohin die Elektro-Osmose und die Ionenwanderung beide das NH_3 treiben, dort 0,0125-, hier 0,007-molar; daher müssen die Stromstärken sich auch annähernd wie 2:1 verhalten, und diesem sind die elektroosmotisch transportierten Flüssigkeitsmengen dann annähernd proportional.

Am übersichtlichsten zeigen sich die Versuche, bei denen die NH_3 -Lösung in beiden Räumen zufließt, da der Unterschied der Elektrolytkonzentration zwischen den beiden Seiten dann geringer ist.

Im ganzen ist der Abstand der untersuchten Ammoniakkonzentrationen voneinander nicht groß; aber die verdünnten Lösungen — ca. 0,01-molar — sind relativ elektroosmotisch die wirksamsten.

Immer ist eine Relativität zwischen Elektro-Osmose und Stromstärke bei sonst gleicher Anordnung zu beobachten. Will man die Elektro-Osmose mit möglichst geringer elektrischer Energie durchführen, so ist es am zweckmäßigsten, das Ammoniak nur dem Kathodenraum zuzusetzen.

Herabgesetzte Spannung vermindert die Stromstärke und damit auch die Elektro-Osmose (Versuch 18 und 21).

⁷⁾ Vgl. oben S. 295.

Tabelle V.

| Ver- such Nr. | Molare Konzentration | Diaphragma | | Strom- stärke Ampère | Spannung Volt | Zulaufende Lösung | | Katho- dische Elektro- Osmose ccm | Dieselbe berechnet auf 100 qcm Ober- fläche ccm |
|--|-------------------------|------------|------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------|--------------|---|--|
| | | Nr. | Ober- fläche qcm | | | Kathode ccm | Anode ccm | | |
| A. Zulauf NH ₃ zur Kathode, H ₂ O zur Anode. | | | | | | | | | |
| 14 | 0,0105 | 318 | 64 | 0,55 | 110 | 655 | 8765 | 4745 | 7410 |
| 42 a | 0,014 | 320 | 100 | 0,36 | 110 | 2700 | 6660 | 5340 | |
| 12 a | 0,0255 | 318 | 64 | 0,17 | 110 | 2520 | 2160 | 1680 | 2620 |
| 63 b | 0,036 | 320 | 100 | 0,13 | 110 | 2355 | 9675 | 2325 | |
| B. Zulauf H ₂ O zur Kathode, NH ₃ zur Anode. | | | | | | | | | |
| 16 | 0,0105 | 318 | 64 | 1,6 | 95 | 0 | 5400 | 5400 | 8440 |
| 17 | 0,0105 | 318 | 55 | 0,74 | 99 | 7215 | 4185 | 2745 | 5000 |
| 42 b | 0,014 | 320 | 100 | 0,88 | 110 | 6420 | 9300 | 4200 | |
| 6 c | 0,015 | 318 | 64 | 0,30 | 70 | 2730 | 2070 | 1290 | 2000 |
| 12 b | 0,0255 | 318 | 64 | 2,10 | 108 | 2160 | 7200 | 7200 | 11250 |
| 13 b | 0,0255 | 318 | 55 | 1,23 | 108 | 8880 | 3000 | 3000 | 5450 |
| 63 a | 0,036 | 320 | 100 | 1,70 | 110 | 2220 | 11160 | 6480 | |
| 18 | 0,065 | 318 | 64 | 3,80 | 97 | 0 | 7020 | 7020 | 10970 |
| 21 | 0,065 | 318 | 55 | 1,10 | 50 | 4515 | 3675 | 2595 | 4720 |
| C. Zulauf NH ₃ auf beiden Seiten. | | | | | | | | | |
| 42 c | 0,014 | 320 | 100 | 1,80 | 110 | 2640 | 13680 | 8640 | |
| 63 c | 0,036 | 320 | 100 | 1,40 | 110 | 2010 | 11790 | 5430 | |

Bei der Untersuchung der anderen Elektrolyten werden diese Erscheinungen zum Teil klarer hervortreten.

Ein Wort noch über die Leitfähigkeiten: diejenige des destillierten Wassers schwankte von 3 bis 7×10^{-6} , die der NH_3 -Lösungen je nach deren Konzentration von 199 bis 377×10^{-6} . Da das Ammoniak nur schwach dissoziiert ist, werden die elektroosmotischen Verhältnisse in dieser Beziehung hier anders liegen als bei stark dissoziierten Elektrolyten.

Es ist nach diesen Versuchen in Bestätigung früherer Betrachtungen anzunehmen, daß die ein Diaphragma aufladende Wirksamkeit des Ammoniaks vor allem den OH^- -Ionen zukommt.

Anschließend wurde nun zunächst die Wirksamkeit der Schwefelsäure untersucht, da hier ein zweiwertiges Anion dem schnell wandernden Wasserstoffion gegenüber steht.

5. Schwefelsäure.

Die Versuche wurden mit einem in Versuch Nr. 36 für Ammoniak vorbenutzten Diaphragma Nr. 320 von 100 qcm Oberfläche gemacht, das mit reinem destillierten Wasser längere Zeit unter Strom gereinigt wurde, wobei im stationären Zustand mit 118 Volt und $0,10$ Ampère eine kathodische Elektro-Osmose von 1260 ccm/Std. sich einstellte.

Die Zusammenstellung der Versuche zeigt Tabelle VI. Versuch Nr. 37b fällt aus dem Rahmen heraus insofern, als die starke Elektro-Osmose offenbar noch von der vorherigen Benutzung des Diaphragmas herrühren dürfte. Der folgende Versuch Nr. 38a scheint erst eine Entladung des Diaphragmas von Hydroxylionen bewirkt zu haben, indem Wasserstoffionen vom Anodenraum durch das Diaphragma in den Kathodenraum getrieben wurden, wo sie an der Kathode entladen wurden unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Während aber bei der analogen Versuchsanordnung beim Ammoniak (Zufluß von NH_3 zum Kathodenraum) nun eine kathodische Elektro-Osmose stattfinden konnte — eben weil OH^- -Ionen von der Kathoden- zur Anodenseite wanderten und hierbei vom Diaphragma zum Teil festgehalten werden konnten, wobei sie diesem eine negative Aufladung erteilten, auch ohne daß das Wasser mit dem ganzen NH_4OH durchtrat, so blieb diese Wirkung hier natürlich aus. Versuch Nr. 38b wiederum zeigt, daß bei Zuführung der H_2SO_4 zum Kathodenraum die ganzen SO_4^{--} -Ionen in den Anodenraum gedrückt werden; hierbei dürfte eine negative Ladung durch Adsorption eines Teils dieser Ionen dem Diaphragma erteilt werden, und nun tritt eine wenn auch geringe kathodische Elektro-Osmose wieder auf.

Bei der hoch dissoziierten Schwefelsäure zeigt sich eine weitgehende Vergrößerung der Elektro-Osmose, wenn die Konzentration der Säure im Kathodenraum von 0,033 n auf 0,003 n herabgesetzt wird. Dabei ist aber sehr merkwürdig, daß bei den Versuchen Nr. 39 die Elektro-Osmose 2,6 Lit./Std. betrug, um bei den Versuchen Nr. 41 unvermittelt auf 9 Lit./Std. anzusteigen. Diese Unterschiede gehören zu den Merkwürdigkeiten, die mir an vielen Stellen dieses Gebietes begegnet sind, ohne daß ich einen bündigen Erklärungsversuch wagen könnte. — Möglicherweise kann hier die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten durch den Kathodenraum von Einfluß sein; und dieser Einfluß wäre dann hier vorhanden und bei den analogen Versuchen mit Ammoniak nicht, weil bei H_2SO_4 nur die negativen Ionen eine Aufladung bedingen, während beim NH_3 sowohl das Molekül NH_4OH als auch die OH^- -Ionen allein (je nach der Versuchsanordnung) durch das Diaphragma passieren und ihm die Aufladung erteilen.

Versuch Nr. 40 zeigt beim Zulauf von Wasser zur Kathode und Säure zur Anode eine ganz schwache anodische Elektro-Osmose, während beim Parallelversuch Nr. 41a überhaupt keine Elektro-Osmose stattfindet.

Die Leitfähigkeiten weisen keine besonders auffallenden Erscheinungen auf.

Die ganze Versuchsreihe scheint zu ergeben, daß die SO_4^{--} -Ionen ebenso gut das de Haënsche Filter aufladen können wie die OH^- -Ionen, und daß hier wie dort die negative Beladung des Diaphragmas eine kathodische Elektro-Osmose des Wassers von sehr erheblicher Größenordnung bedingt. Ob diese noch größer geworden wäre bei weiterer Herabsetzung der Säurekonzentration und Annäherung der Leitfähigkeit der Säure an diejenige des früher angewandten Ammoniaks, wurde nicht untersucht.

Es war natürlich wesentlich, nunmehr die Versuche auf das schwefelsaure Ammonium auszudehnen.

6. $(NH_4)_2SO_4$.

Diese in Tabelle VII vereinigten Versuche geben ein ziemlich verworrenes Bild. Alle sind mit einem 100 qcm großen Diaphragma Nr. 320 angestellt; Versuche Nr. 44 und 45 mit einem bei früheren Versuchen mit H_2SO_4 und NH_3 vorbenutzten, die folgenden mit einem frischen Filter. — Bestimmungen des Gesamtsalzgehaltes, etwa durch Fällung des Sulfates mit $BaCl_2$,

Tabelle VI.

| Ver- such Nr. | Elektrolyt | | Stromrelation | | | | Zulaufgeschwindigkeit ccm/Std. | | Katho- dische Elektro- Osmose ccm/Std. | Reaktion des Ueberlaufs | | Leitfähigkeit des Ueberlaufs | |
|---------------------|----------------------------|-----------------------|---------------|------|--------|---------------------|-----------------------------------|-------|--|---|---|----------------------------------|--------------------------------|
| | Normale Kon- zentration | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Volt | Ampère | Amp. Stdn. Liter | Kathode | Anode | | Kathode norm. H ₂ SO ₄ | Anode norm. H ₂ SO ₄ | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ |
| 37b | 0,033 | 9402 | K | 50 | 4,55 | 0,75 | 2520 | 12720 | 6030 | 0,010 | 0,0035 | 2567 | 1366 |
| 38b | 0,033 | 9402 | K*) | 110 | 6 | 9,5 | 1440 | 3180 | 630 | neutral | 0,019 | 123 | 5990 |
| 38a | 0,033 | 9402 | A | 110 | 0,22 | — | 2700 | 1560 | 0 | neutral | 0,034 | 6 | 9670 |
| 39a | 0,003 | 1162 | K | 110 | 3,4 | 1,3 | 5640 | 8820 | 2610 | neutral | 0,0035 | 38 | 1163 |
| 39b | 0,003 | 1162 | K | 50 | 3,0 | 1,15 | 5640 | 8820 | 2610 | 0,0005 | 0,0025 | 133 | 934 |
| 41b | 0,0037 | 1153 | K | 86 | 2,2 | 0,24 | 6780 | 11100 | 9225 | 0,0006 | 0,0037 | 290 | 1380 |
| 41c | 0,0037 | 1153 | K | 86 | 3,4 | 0,36 | 5520 | 13020 | 9585 | neutral | 0,0045 | 85 | 1790 |
| 40 | 0,003 | 1162 | A | 114 | 0,09 | 0,75 | 3840 | 4980 | +120**) | neutral | 0,003 | 1200 | 1200 |
| 41a | 0,0037 | 1153 | A | 118 | 0,08 | 0,44 | 2640 | 3420 | 0 | neutral | 0,0035 | — | — |

*) Hier war Kühlwasservorrichtung eingebaut, trotzdem war die Temperatur im Anodenraum +42°, im Kathodenraum +72°, während bei allen bisherigen Versuchen sonst nur mittlere Temperatur herrschte und eine nur geringe Temperaturdifferenz von einigen Graden zwischen den beiden Abteilen der Zelle bestand.

**) Anodische Elektro-Osmose!

Tabelle VII.

| Versuch Nr. | Elektrolyt | | | Stromrelation | | | Zulaufgeschwindigkeit ccm/Std. | | Kathodische Elektro-Osmose ccm/Std | Reaktion des Ueberlaufes | | Leitfähigkeit des Ueberlaufes | |
|----------------|--|-----------------------|---------------|---------------|------|--------------------|-----------------------------------|-------|---------------------------------------|-----------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|
| | Molare Konzentration (N H ₄) ₂ SO ₄ | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Volt | Amp. | Amp. S.d. Liter | Ka- thode | Anode | | Kathode norm. N H ₃ | Anode norm. H ₂ SO ₄ | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ |
| 44 a | 0,0075 | 1722 | K | 20 | 2,1 | 1,49 | 7380 | 11640 | 1410 | 0,0025 | 0,0020 | 1170 | 652 |
| b | 0,0075 | 1722 | K | 50 | 6,5 | 2,23 | 7380 | 11640 | 2910 | 0,0036 | 0,0050 | 729 | 2045 |
| 45 b | 0,00075 | 165 | K | 110 | 0,33 | 0,06 | 900 | 8460 | 5220 | Spur | neutral | 31 | 40 |
| c | 0,00075 | 165 | K | 86 | 1,65 | 0,15 | 6780 | 12960 | 10800 | Spur | neutral | 56 | 523 |
| 46 a | 0,00075 | 165 | A | 110 | 0,28 | 0,22 | 4500 | 2820 | 1260 | 0,0013 | 0,0020 | 33 | 756 |
| b | 0,00075 | 165 | K | 86 | 0,57 | 0,88 | 1590 | 4020 | 645 | 0,0013 | 0,0050 | 75 | 276 |
| c | 0,00075 | 165 | Ku. A | 86 | 1,20 | 0,78 | 2430 | 3600 | 1530 | 0,0023 | 0,0035 | 71 | 1436 |
| d | 0,00075 | 165 | Ku. A | 110 | 1,55 | 0,72 | 2430 | 3600 | 2145 | 0,0025 | 0,0050 | 63 | 2021 |
| 48 a | $\left\{ \begin{array}{l} 0,00075 \\ + 0,010 \text{ n} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right.$ | 284 | K | 110 | 1,75 | 3,07 | 6300 | 4020 | 570 | 0,0120 | 0,0015 | 159 | 593 |
| b | „ | 284 | A | 110 | 0,65 | 0,39 | 2670 | 6240 | 1665 | 0,0040 | $\left\{ \begin{array}{l} 0,0085 \\ \text{alkalisch} \end{array} \right.$ | 74 | 374 |
| c | „ | 284 | Ku. A | 110 | 2,20 | 0,51 | 3360 | 6180 | 4290 | 0,0135 | 0,0020 | 150 | 1234 |
| 49 a | $\left\{ \begin{array}{l} 0,00075 \\ + 0,004 \text{ n} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$ | 1587 | A | 110 | 0,12 | — | 3000 | 2700 | 0 | 0,0005 | 0,0035 | 19 | 1614 |
| b | „ | 1587 | K | 110 | 1,95 | 2,50 | 2040 | 2640 | 780 | 0,0020 | 0,0065 | 58 | 2137 |
| c | „ | 1587 | Ku. A | 86 | 2,75 | 4,82 | 3300 | 15180 | 570 | 0,0025 | 0,0055 | — | 2030 |
| d | „ | 1587 | Ku. A | 86 | 3,00 | 5,55 | 3720 | 2940 | 540 | 0,0020 | 0,0115 | 103 | 3927 |

wurden nicht gemacht, doch gibt die Leitfähigkeit einigermaßen Aufschluß über die Elektrolytverteilung.

Eine 0,0075 molare Lösung ergibt für den kleinen Apparat zu hohe Stromstärken. Die Elektro-Osmose ist von geringerer Größenordnung als bei 0,03 n NH₃.

Geht man auf zehnfach größere Verdünnung herunter, so ergibt sich dagegen mit demselben Filter eine sehr hohe Elektro-Osmose, nämlich 5 bzw. 10 lit/Std., wenn (Versuch Nr. 45a und b) der Elektrolyt in den Kathodenraum, Wasser in den Anodenraum läuft. Hier ist sicher die Zulaufgeschwindigkeit des Elektrolyten zum Kathodenraum von besonderem Einfluß. Die durch die Entladung von NH₄⁺-Ionen an der Kathode sich bildenden Hydroxyl-Ionen und die Sulfat-Ionen können beide das Diaphragma bei ihrem Durchgang aufladen; vermutlich werden aber die SO₄⁻-Ionen vorzugsweise adsorbiert, denn sonst müßte im Anodenraum eine saure Reaktion auftreten, während dieser tatsächlich neutral bleibt.

Bei Verwendung des frischen Diaphragmas floß der Elektrolyt zuerst (Versuch Nr. 46a) in den Anodenraum. Wenn man bedenkt, daß hier eine negative Aufladung des Diaphragmas nur schwach sein kann, indem eine verhältnis-

mäßig geringe Zahl von NH₄⁺-Ionen von + nach — durchwandern, an der Kathode entladen werden und die Entstehung einer entsprechend geringen Zahl OH⁻-Ionen ermöglichen, welche nun ihrerseits von — nach + wandern, so ist die schwache kathodische Elektro-Osmose erklärlich (vgl. auch Tabelle V, Versuch Nr. 40 und 41a). Es stünde aber zu erwarten, daß bei Zulauf des (NH₄)₂SO₄ in den Kathodenraum nun eine ebenso starke Flüssigkeitsbewegung auftritt, wie sie in den Versuchen Nr. 45a und b beobachtet wurde. Das Gegenteil ist der Fall: nur 0,6 lit/Std. werden osmosiert. Aber offenbar spielt sich — aus nicht einzusehenden Gründen — ein anderer Vorgang ab; während bei Versuchen Nr. 45a und b der Anodenüberlauf neutral war und dabei eine Leitfähigkeit von 523×10^{-6} aufwies, so ist bei Versuch Nr. 46b der Ueberlauf 0,005 n sauer bei einer Leitfähigkeit von nur 276×10^{-6} . Man kann sich dem Eindruck nicht verschließen, als ob der Umstand allein, daß das Diaphragma auf seiner +Seite mit dem Elektrolyten in Berührung gewesen ist, seine Adsorptionsfähigkeit für negative Ionen oder überhaupt seine elektrische Ladung irgendwie nachhaltig beeinflußt hat. Denn die folgenden Versuche Nr. 46c und d mit Zulauf des Elektrolyten in beide

Kammern geben immer noch schwache Elektro-Osmose, etwa von der Größenordnung von 46 a.

Der Gedanke lag nahe, nunmehr das Neutralsalz mit Zusatz von je etwa einem Aequivalent NH_3 und einem Aequivalent H_2SO_4 auf ein Mol Salz zu versetzen. Versuche Nr. 48 und 49 geben hierüber Auskunft. Versuch Nr. 48 a, der unmittelbar anschließend an 46 d ausgeführt wurde, zeigt trotz des Ammoniakgehaltes des Elektrolyten, welcher dem Kathodenraum zuströmte, nur eine ebenso geringe Elektro-Osmose von 0,6 lit/Std. wie Versuch Nr. 47 b, 48 b etwa denselben Betrag wie 46 a bei Zufluß des Elektrolyten zur Anode. Aber bei Zugabe des Elektrolyten zu beiden Seiten finden wir plötzlich wieder einen starken Wassertransport zur Kathode hin, während Reaktion und Leitfähigkeit des Kathodenüberlaufes eindeutig zeigen, daß ein großer Teil der Sulfat-Ionen durch das Diaphragma anodisch abwandert.

Zusatz von Schwefelsäure zum Neutralsalz setzt in allen Fällen die Elektro-Osmose auf einen ganz geringen Betrag herab, ja, beim Zufluß des Elektrolyten in den Anodenraum hört sie (ebenso wie es bei H_2SO_4 allein der Fall war) ganz auf.

Das Gesamtergebnis dieser Versuchsreihe ist zwar unklar, aber das eine Ergebnis ist zweifellos da, daß bei Vorhandensein verschiedener miteinander konkurrierender Ionen und sehr verschieden stark dissoziierter Elektrolyte, wie sie bei Anwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auftreten, die

Aufladung des Diaphragmas nicht so einseitig und kräftig erfolgt wie bei Anwendung von NH_3 allein oder H_2SO_4 allein.

Ein Ersatz des Ammoniaks durch KOH oder NaOH unterblieb, weil die Apparatur abgeändert werden sollte, um die Alkalien unter Abschluß der Luftkohensäure zu untersuchen; aber die Zeit für Ausführung dieser Anordnung hat leider gefehlt. Dagegen wurde eine Reihe von Versuchen mit Natriumsulfat (Na_2SO_4 , 10 H_2O) ausgeführt, die eine wesentlich klarere Uebersicht ergeben.

7. Natriumsulfat.

Diaphragma Nr. 20, neu, 100 qcm Oberfläche, wurde angewandt. Versuche Nr. 56 a und b mit 0,0075 molarer Lösung können wegen zu hoher und schwankender Stromstärke (und hoher Temperatur) nicht zur vergleichenden Uebersicht herangezogen werden.

| Versuch Nr. | Zulauf wo? | Zulaufgeschwindigkeit ccm/Std. | | Kathodische Elektro-Osmose ccm/Std. | Stromrelation | |
|-------------|------------|--------------------------------|-------|-------------------------------------|---------------|----------|
| | | Kathode | Anode | | Volt | Ampère |
| 56 a | A | 5400 | 4920 | 2130 | 50 | 4 bis 10 |
| b | K | 5100 | 5220 | 645 | 19 | 8 |

Die Versuche mit den weiter verdünnten Lösungen sind in Tabelle VIII vereinigt. Hier sehen wir nun deutlich sehr erhebliche elektro-osmotische Effekte und überdies einen ziemlich

Tabelle VIII.

| Versuch Nr. | Elektrolyt | | | Stromrelation | | | Zulaufgeschwindigkeit ccm/Std. | | Kathodische Elektro-Osmose ccm/Std. | Reaktion des Ueberlaufes | | Leitfähigkeit des Ueberlaufes | |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|------------|---------------|------|-----------------|--------------------------------|-------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | Molare Konzentration Na-Sulfat | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Volt | Amp. | Amp. Std. Liter | Kathode | Anode | | Kathode norm. NaOH | Anode norm. H_2SO_4 | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ |
| 57 a | 0,0015 | 358 | K | 100 | 3,2 | 0,97 | 3840 | 6960 | 3300 | 0,002 | 0,0025 | 308 | 1117 |
| b | 0,0015 | 358 | A | 100 | 6,9 | 0,64 | 3480 | 13800 | 10830 | 0,003 | 0,010 | 525 | 2730 |
| c | 0,0015 | 358 | Ku. A | 80 | 7,15 | 0,63 | 1440 | 16680 | 11335 | 0,004 | 0,0085 | 779 | 2950 |
| d | 0,0015 | 358 | K | 100 | 2,6 | 0,63 | 3000 | 8340 | 4125 | 0,002 | 0,003 | 241 | 1093 |
| e | 0,0015 | 358 | K | 38 | 1,4 | 1,34 | 2760 | 7920 | 1045 | 0,002 | 0,001 | — | — |
| f | 0,0015 | 366 | K | 100 | 2,7 | 1,88 | 6480 | 9000 | 1440 | 0,002 | 0,002 | 354 | 703 |
| g | 0,0015 | 366 | K | 38 | 0,9 | 1,58 | 4080 | 3540 | 570 | 0,001 | 0,002 | 347 | 613 |
| h | 0,0015 | 366 | A | 38 | 0,65 | 0,30 | 4680 | 5400 | 2160 | 0,002 | 0,0025 | 242 | 2160 |
| i | 0,0015 | 366 | A | 100 | 3,83 | 0,42 | 4500 | 13980 | 9180 | 0,008 | 0,0035 | 543 | 2840 |
| k | 0,0015 | 366 | K | 99 | 2,0 | 1,88 | 3810 | 5700 | 1065 | 0,002 | 0,002 | — | — |
| 58 a | 0,0003 | 89 | K | 110 | 0,51 | 0,28 | 2880 | 7980 | 1805 | Spur | Spur | 44 | 101 |
| b | 0,0003 | 89 | A | 110 | 0,90 | 0,12 | 2760 | 10800 | 7445 | „ | 0,0015 | 54 | 785 |
| c | 0,0003 | 89 | Ku. A | 110 | 1,4 | 0,18 | 7200 | 15900 | 8010 | „ | 0,001 | 89 | 615 |
| 59 a | 0,00006 | 22 | A | 110 | 0,13 | 0,09 | 3360 | 3540 | 1550 | „ | Spur | 12 | 93 |
| b | 0,00006 | 22 | K | 110 | 0,20 | 0,16 | 2430 | 3390 | 1260 | „ | „ | 11 | 50 |
| c | 0,00006 | 22 | Ku. A | 110 | 0,16 | 0,15 | 3390 | 3360 | 1085 | 0,001 | „ | 19 | 154 |
| d | 0,00006 | 22 | K | 110 | 0,25 | 0,12 | 3000 | 3120 | 2040 | Spur | 0,001 | — | — |

guten Zusammenhang zwischen den einzelnen Daten. Bei der Konzentration von 0,0015 Mol/lit. sind die transportierten Wassermengen 11 bzw. 9 lit/Std., wenn der Elektrolyt nur zur Anode oder zu beiden Seiten der Membran zuläuft; bei Zulauf zur Kathode wechseln sie zwischen 1 und 4 lit/Std. Bei Herabsetzung der Klemmspannung von 100 auf 38 Volt zeigt sich ebenfalls, daß bei anodischer Zuführung des Elektrolyten die Wirkung günstiger ist als bei kathodischer.

Im Grunde sahen wir das Vorherrschen derselben Tendenz bei den Versuchen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aber die Anomalien, die bei abwechselnd kathodischer und anodischer Elektrolytzuführung hier auftraten, wiederholen sich mit Na_2SO_4 nicht. Vielleicht beruht beim Na_2SO_4 , bei dem die an den Elektroden sich bildenden Produkte NaOH und H_2SO_4 etwa gleich stark dissoziiert sind, der Vorteil der anodischen Elektrolytzuführung auf dem Vorherrschen einer genügend starken OH^- -Ionenkonzentration, die in Richtung von $-$ nach $+$ das Diaphragma passiert. Dagegen bleibt eine entschiedene Aufladung des Diaphragmas in allen den Fällen aus, wo die SO_4^{--} -Ionen vorwiegen, aber doch mit den OH^- -Ionen konkurrieren, also:

1. Na_2SO_4 zur Kathode allein,
2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu beiden Seiten oder zur Anode allein,
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kombiniert mit H_2SO_4 ,
4. ebenso $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zusammen mit NH_4OH , in welch letzterem Falle das gemeinsame Auftreten der Basis und des Neutralsalzes ebenfalls die Dissoziation zurückdrängt und die Bildung von OH^- -Ionen herabsetzt⁸⁾.

Beim Herabgehen auf fünffach größere Verdünnung (0,0003 molar) wiederholt sich prinzipiell dasselbe, was sich soeben bei 0,0015 Mol/lit. zeigte. Aber die Gesamtmenge des elektroosmotisch bewegten Wassers hat etwas nachgelassen, in jedem Einzelfall um etwa 2 lit/Std. Bei nochmaliger Verdünnung auf $1/5$, also bei 0,00006 Mol/lit, sind die Unterschiede bei anodischer, kathodischer oder beiderseitiger Elektrolytzuführung nicht mehr vorhanden und die transportierte Wassermenge schwankt zwischen 1 und 2 lit/Std.; sie erreicht also den Wert, den man mit destilliertem Wasser allein beobachtet. Wir haben somit ein ganz ausgesprochenes Optimum der

⁸⁾ Bei dieser Betrachtung ist von den aus dem Rahmen fallenden Versuchen Nr. 45b und c abgesehen worden.

Elektro-Osmose bei Verwendung von Na_2SO_4 , und dieses liegt ungefähr bei 0,001 Mol/lit.

Versuche unter Zusatz von NaOH oder von H_2SO_4 zum Neutralsalz wurden leider nicht ausgeführt.

8. Kaliumferrizyanid.

Ein neues Diaphragma 320 von 100 qcm Oberfläche wurde eingespannt. Infolge der hohen Leitfähigkeit der 0,0075 molaren Lösung wurden bei dieser höchstens 60 Volt Klemmspannung angelegt (Tabelle IX); der Elektrolyt mußte mittelst wasserdurchflossener Glaskühlschlange gekühlt werden. In Versuchen Nr. 28a und b floß nur gerade soviel Elektrolyt dem Anodenraum zu, als elektroosmotisch Flüssigkeit zur Kathode transportiert wurde. Da also im Anodenraum kein Ueberlauf stattfand, so konzentrierte sich hier die Säure immer mehr, zugleich färbte sie sich immer dunkler braun. Diese Farbenvertiefung ist vermutlich nicht nur verursacht durch die Anreicherung an H_3FeCy_6 , sondern auch durch deren hydrolytischen Zerfall in kolloides Eisenoxyd und Blausäure. An der Anode roch es sehr stark nach HCN und Ozon. — Nach etwa 10 Minuten fing jedesmal die Elektro-Osmose an erheblich nachzulassen. — Bei Versuch Nr. 28c fand eine lebhafte Durchspülung des Anodenraumes mit K_3FeCy_6 , des Kathodenraumes mit Wasser statt, ohne daß sich die Elektro-Osmose wesentlich änderte. In den Ueberläufen stehen sich 0,124n KOH und 0,078n Säure gegenüber, was für sekundäre Zersetzungen der K_3FeCy_6 zu sprechen scheint. Der Anodenablauf ist auch hier tief braun gefärbt. — Beim Auseinandernehmen des Apparates nach diesem Versuch war die Membran braun und blau marmoriert, was auf Abscheidung von Eisenhydroxyd und Berlinerblau beruht.

Es schlossen sich Versuche mit einer zehnfach verdünnteren Lösung — 0,00075 molar — an unter Benutzung eines frischen Diaphragmas. In Versuch Nr. 29a wiederholt sich das Bild von Versuch Nr. 28a. Der $+$ Seite wird gerade soviel Salz zugeführt als elektroosmotisch Flüssigkeit transportiert wird; aber schon nach wenigen Minuten wirkt die steigende Säurekonzentration des Anodenraumes der Elektro-Osmose entgegen, und deren Betrag beginnt zu fallen. In den ersten 3 Minuten aber ist die Elektro-Osmose außerordentlich stark und entspricht einer Größe von 12,7 lit/Std. Im Kathodenraum war kein Ferrizyan nachweisbar. —

Tabelle IX.

| Versuch Nr. | Elektrolyt | | Stromrelation | | | Zulaufgeschwindigkeit cm/Std. | | Kathodische Elektro- Osmose | | Reaktion des Ueber- laufes | | Leitfähigkeit des Ueberlaufes | | Bemerkungen |
|----------------|--|-----------------------|---------------|-------|------|----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|
| | Molare Konzentration K_2FeCy_6 | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Volt | Amp. | Amp. Std. Liter | Kathode | Anode | cm/Std. | Kathode norm. KOH | Anode norm. Säure | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ | |
| 28a | 0,0075 | 2567 | A | 60 | 6,5 | 3,01 | 0 | 2160 | 2160 | 0,0126 | — | — | — | { Endomose fällt mit steigender FeCy ₆ “-Konzentration im Anodenraum |
| b | 0,0075 | 2567 | A | 44 | 6,2 | 2,40 | 0 | 2580 | 2580 | 0,0185 | — | 4226 | — | |
| c | 0,0075 | 2567 | A | 60 | 6,2 | 2,22 | 9240 | 11100 | 2790 | 0,010 | 0,009 | 2273 | 4629 | |
| 29a | 0,00075 | 325 | A | 84,5 | 4,85 | 0,38 | 0 | 12720 | 12720 | 0,0035 | — | 309 | — | { wie Nr. 28a und b neues Diaphragma |
| b | 0,00075 | 325 | A | 86 | 3,30 | 0,25 | 0 | 13440 | 13440 | — | — | 492 | 886 | |
| c | 0,00075 | 325 | A | 110,5 | 4,15 | 0,25 | 0 | 28200 | 16500 | 0,003 | — | — | — | |
| d | 0,00075 | 325 | A | 50 | 1,25 | 0,25 | 0 | 13680 | 5100 | 0,003 | — | 546 | — | { frisches Diaphragma. — FeCy ₆ “ im Anodenraum nachweisbar |
| 30 | 0,00075 | 325 | A | 86 | 0,70 | 0,13 | 2940 | 8280 | 5430 | 0,001 | Spur | 118 | 185 | |
| 31 | 0,00075 | 325 | Ku. A | 86 | 5,0 | 0,78 | 7680 | 9360 | 6420 | 0,003 | Spur | 416 | 206 | |
| 32a | 0,00075 | 325 | Ku. A | 86 | 0,35 | 0,09 | 4350 | 10500 | 3825 | 0,0015 | Spur | 191 | 327 | { frisches Diaphragma. — FeCy ₆ “ im Anodenraum nachweisbar |
| b | 0,00075 | 325 | K | 110 | 0,32 | 0,11 | 3180 | 6840 | 2790 | 0,0010 | neutral | 184 | 361 | |
| 33a | 0,00075 | 39 | K | 86 | 0,17 | 0,15 | 3210 | 8580 | 1125 | Spur | neutral | 32 | 15 | |
| b | 0,00075 | 39 | K | 86 | 0,17 | 0,13 | 2160 | 2940 | 1300 | — | — | — | — | { |
| 34b | 0,00075 | 39 | K | 86 | 0,18 | 0,10 | 6360 | 3420 | 1800 | Spur | — | 13 | — | |
| c | 0,00075 | 39 | A | 86 | 0,33 | 0,20 | 0 | 1680 | 1680 | — | — | 21 | — | |
| 35 | 0,00075 | 39 | Ku. A | 86 | 0,50 | 0,08 | 4920 | 11820 | 6240 | neutral | Spur | 39 | 160 | |

Bei Versuch Nr. 29b wurde lediglich die Zulaufgeschwindigkeit zum Anodenraum erhöht, so daß hier eine Durchspülung stattfand und eine Anreicherung der Säure vermieden wurde; der Betrag der Elektro-Osmose blieb dabei etwa konstant. — In Versuch Nr. 29c wurde die Klemmspannung auf 110 Volt erhöht. Die Elektro-Osmose stieg auf 16,5 lit/Std. und erreichte damit den höchsten Wert, den ich überhaupt beobachtet habe. Dieser ungeheure Flüssigkeitstransport durch 100 qcm Diaphragmenoberfläche hindurch (die unter 43 cm Wasserdruck nur 0,15 lit/Std. durchlaufen ließ), wurde mit 0,25 Ampèrestunden/lit bzw. mit 0,0275 Kilowattstunden/lit Energieverbrauch erreicht. Bei Steigerung der Klemmspannung auf 120 Volt faßte das Ueberlaufrohr der Kathodenseite die ablaufende Flüssigkeitsmenge nicht mehr. — Bei Spannungsverminderung auf 50 Volt blieb noch immer eine Elektro-Osmose von 5,1 lit/Std. übrig. — Beim Abmontieren des Apparates zeigte sich die Membran auf der der Kathode zugewandten Seite mit $Fe(OH)_3$ durchsetzt, doch war dieser Niederschlag nicht oberflächlich abgeschieden, sondern (ebenso wie nach Versuch Nr. 28c) noch innerhalb der Poren befindlich. —

Nunmehr wurde nach Wiedereinspannen dieser Membran dem Anodenraum Wasser, das Blutlaugensalz aber der Kathode zugeführt. Die Elektro-Osmose ging auf unter die Hälfte der Werte von Nr. 29a und b herunter; das Durchwandern des Ferrizyans zur Anode ließ sich mit $FeSO_4$ noch immer leicht nachweisen. Die Stromstärke ging dabei von etwa 4 auf 0,7 Ampère zurück, ein Analogon darbietend zu ihrem Verhalten, wenn NH_3 dem Kathodenraum zugeführt wurde und doch dabei erhebliche Elektro-Osmose zu beobachten war.

Bei Versuch Nr. 31 wurde der Elektrolyt in beide Seiten des Apparates zugelassen. Die Elektro-Osmose stieg trotz siebenfacher Erhöhung der Stromstärke nur unwesentlich an. Die Kathodenlauge war fast frei von $FeCy_6$ ---Ionen; in der Anodensäure war die Leitfähigkeit im Verhältnis zur Azidität sehr gering. Nach Versuchsende zeigte sich das herausgenommene Diaphragma ebenso wie oben auf der der Anode zugewandten Seite farblos, auf der kathodischen Seite unter der Oberfläche braun und blau marmoriert, wie ein schönes Vorsatzpapier.

Es war nun zu untersuchen, ob eben die Niederschläge von Eisenverbindungen im Diaphragma, die nach anodischem Zufluß von

K_3FeCy_6 stark auftreten, auf die Osmose von Einfluß sind. Ein frisches Diaphragma wurde eingebaut und Versuch Nr. 32a und b mit Elektrolytzufuß zur Kathode ergaben tatsächlich gegenüber Versuch Nr. 30 eine Herabsetzung der Elektro-Osmose auf etwa die Hälfte, so daß man den Eindruck gewinnt, als ob die in der Membran vorhandenen Eisenverbindungen gerade die Elektro-Osmose begünstigt hätten. — Nach diesem Versuch zeigte die Membran nur einen schwachen Anflug von Berlinerblau auf der der Kathode zugewandten Seite.

Mit dieser Membran ging ich nun zu Versuchen mit nochmals zehnfach größerer Verdünnung über (0,000075 molar). Floß der Elektrolyt zur Kathode allein, so war $FeCy_6^{---}$ in Spuren im Anodenraum auffindbar; floß er nur in den Anodenraum, so war der Kathodenraum völlig frei von $FeCy_6^{---}$ -Ionen. In beiden Fällen war die Elektro-Osmose von derselben Größenordnung wie für reines destilliertes Wasser mit derselben Membran. Sobald aber der Elektrolyt auf beiden Seiten zufließt, sprang die Elektro-Osmose auf 6,2 lit/Std. hoch, also auf etwa denselben Wert, den man bei gleicher Anordnung und einer zehnmal so konzentrierten Lösung (Versuch Nr. 31) festgestellt hatte; nur war die Stromstärke bei der verdünnten Lösung zehnmal niedriger als bei der konzentrierteren. Hierbei ist es beachtenswert, daß die Membran nach Nr. 33b nicht anders aussah als nach Nr. 32b, also nur einen schwachen blauen Anflug auf der Kathodenseite aufwies, während sie nach Versuch Nr. 35 etwas stärker blau war und unten auch ein wenig braunes Eisenhydroxyd aufwies.

Betrachten wir diese Vorgänge im Zusammenhang, so haben wir bei Verwendung des Neutralsalzes K_3FeCy_6 ähnliche Verhältnisse wie bei Na_2SO_4 : ein Optimum der Elektro-Osmose bei Zufluß des Elektrolyten in den Anodenraum und bei einer mittleren Konzentration, die bei etwa 0,001 Mol/lit. liegt. Es ist dabei eine Entscheidung der Frage, welche Ionen beim Blutlaugensalz die Aufladung des Diaphragmas bedingen, am wenigsten leicht, weil die dreiwertigen $FeCy_6^{---}$ -Anionen selbst gar zu leicht zersetzlich sind. Ich möchte daher von jedem Erklärungsversuch, insbesondere in bezug auf den Einfluß der OH^- - und $FeCy_6^{---}$ -Ionen aufeinander, absehen. —

Dagegen scheinen offenbar besondere Wirkungen verursacht zu werden durch die Bildung von Berlinerblau und von Eisenhydroxyd im Diaphragma auf der der Kathode zugewandten

Seite. Man muß hierbei an die Elektro-Stenolyse denken, nur daß es sich nicht in unserem Falle um Abscheidung von Metall aus Ionen, sondern um Bildung einer Eisenoxydschicht an der Stelle des Diaphragmas handelt, die dem negativen Pol am nächsten ist. Dieser Vorgang ist vollkommen analog einem von Grube⁹⁾ bei der anodischen Oxydation von Ferrozyankalium beobachteten: bei über 50° schied sich eine Deckschicht von Eisenoxyd oder von Berlinerblau an Platinanoden ab, gleichzeitig Passivitätserscheinungen hervorruhend. Da nun offenbar große Temperatur- und Stromdichte-Erhöhungen im Diaphragma eintreten müssen, wenn mit außerordentlicher Geschwindigkeit große Wassermassen durchosmosiert werden, so spricht das ganze Phänomen in meinen Augen für dasselbe, was schon die früher bekannte Erscheinungsform der Elektro-Stenolyse ausdrückte. Das Diaphragma verhält sich wie eine Zwischenelektrode, wie eine bipolare Elektrode, die auf der der Kathode gegenüberliegenden Seite selber als Anode, auf der der Anode zugewandten Seite selber als Kathode wirkt¹⁰⁾.

Zu dieser Auffassung halte ich mich besonders berechtigt, da schon Bethe und Toropoff¹¹⁾ auf die Konzentrationsänderungen bei elektroosmotischen Vorgängen zu beiden Seiten der Diaphragmen hingewiesen haben. Sie konnten diese feststellen, weil die Stromzuführungen von der Membran weit entfernt waren. Aber bei ihnen wie bei mir wirkte zweifellos die Membran im Prinzip ebenso wie eine bipolare Elektrode.

In den Fällen, wo das Material der Diaphragmen aus elektrisch leitenden Substanzen besteht, z. B. bei den von J. Perrin¹²⁾ untersuchten Metallsuperoxyden, ist es übrigens ohne weiteres einleuchtend, daß diese auf den beiden Seiten entgegengesetzte Ladungen haben müssen, sich also bipolar verhalten. Eine Uebertragung dieser Auffassung auf alle Diaphragmen, die ja Systeme von Leitern zweiter Klasse dar-

⁹⁾ G. Grube, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 334 (1914).

¹⁰⁾ A. Coehn (Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 651, 1898) hat eine andere Auffassung, die darauf hinausgeht, daß das in einem Kapillarspalt abgeschiedene Metall oder Metallsuperoxyd selber erst als Mittel-leiter wirkt.

¹¹⁾ A. Bethe und Th. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 686 (1914); 89, 597 (1915).

¹²⁾ J. Perrin, Compt. rend. 136, 1441 (1903); vgl. auch A. Nathanson, D. R. P. 329720 (1919).

stellen, scheint mir aber für die gegenständliche Betrachtung der elektroosmotischen Flüssigkeitsverschiebung nicht unbrauchbar, wenn ich auch zugebe, daß meine eigenen Versuche nach dieser Richtung nur Vorversuche darstellen können.

9. Aluminiumsulfat $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}]$.

Es ist längst bekannt, daß durch ein Al_2O_3 -Diaphragma hindurch anodische Elektro-Osmose einzutreten pflegt, während die überwiegende Mehrzahl der Diaphragmenmaterialien eine kathodische Elektro-Osmose begünstigt. So war anzunehmen, daß auch das Aluminiumsulfat gegenüber einer de Haën'schen Membran sich abweichend von den bisher untersuchten Substanzen verhalten würde.

In der Tat bestätigen die Versuche der Tabelle X diese Vermutung. Bisher war nur beobachtet worden, daß bei anodischer Zuführung von H_2SO_4 (Tabelle VI, Versuche Nr. 38a, 40, 41a; Tabelle VII, Versuch Nr. 49a) gar keine oder ganz schwach anodische Elektro-Osmose auftritt. Nunmehr haben wir nur dann eine schwache kathodische Elektro-Osmose, wenn das Aluminiumsulfat in den Kathodenraum fließt. Bei anodischer oder beiderseitiger Zuführung des Elektrolyten finden wir anodische Elektro-Osmose. Versuch Nr. 50a zeigt bei kathodischer Zuführung der Salzlösung Ausfallen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Kathodenraum; bei anodischer Salzzuführung ist der Kathodenraum stets frei von Aluminium-Ionen, gleichgültig, ob man dem Kathodenraum Wasser, NaOH oder H_2SO_4 zuströmen läßt. Unzweifelhaft setzt sich aber $\text{Al}(\text{OH})_3$ in den Poren der Membran ab und beeinflusst die Richtung der Flüssigkeitsbewegung; nur beim Zufluß von NaOH in den Kathodenraum haben wir dann eine schwache kathodische Elektro-Osmose. — Die Größenordnung der anodischen Elektro-Osmose ist außerordentlich klein; im günstigsten Fall beobachtete ich 1 lit./Std., das ist eine Menge von der Größenordnung, die man bei Benutzung destillierten Wassers gegenüber der de Haën'schen Membran kathodisch zu überführen pflegt. Es scheint, daß nur Wasser bei der anodischen Elektro-Osmose von + nach — übertritt; hierfür spricht die minimale Leitfähigkeit des Kathodenüberlaufes; und woher dann die winzige alkalische Reaktion bei der Abwesenheit von Al -Ionen im Kathodenwasser stammt, ist nicht ersichtlich. — Ein Unterschied im Verhalten der 0,00075- und 0,00375-molaren Lösungen tritt nicht in die Erscheinung.

Tabelle X.

| Versuch Nr. | Elektrolyt | | Stromrelation | | | Zulaufgeschwindigkeit cm/Std. | | Elektro-Osmose ²⁾ ccm/Stdn. | Reaktion des Überlaufes | | Leitfähigkeit des Überlaufes | | Bemerkungen |
|-------------|--|-----------------------|---------------|------|-------|-------------------------------|---------|--|-------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|
| | Molare Konzentration $\text{Al}_2\text{-Sulfat}$ | $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | Volt | Amp. | Amp. Std. Liter | Kathode | Anode | Kathode norm. Basis | Anode norm. Säure | Kathode $\lambda \times 10^6$ | Anode $\lambda \times 10^6$ | |
| 50 a | 0,00075 ¹⁾ | 404 | K | 86 | 2,9 | 8,06 | 4320 | 3060 | — | Spur | 48 | 2190 | Al(OH) ₃ fällt im Kathodenraum aus vgl. a Kathodenwasser eingedampft: Al-frei H ₂ SO ₄ , X = 1090 × 10 ⁻⁶ wie a; Kathode R.: 0,003 n wie a; Kathode R.: 0,0025 n NaOH, X = 341 × 10 ⁻⁶ wie a; Kontrollversuch zu b |
| b | " | 404 | A | 110 | 0,095 | 0,42 | 3060 | 4320 | " | Spur | 6 | 473 | |
| c | " | 404 | K u. A | 86 | 1,55 | 1,46 | 3090 | 3780 | 0,0015 ³⁾ | 0,0045 | 53 | 1641 | |
| 51 a | " | 396 | A | 110 | 0,15 | — | 2580 | 2100 | Spur | 0,0015 | 10 | 683 | |
| b | " | 396 | A | 110 | 0,83 | 4,61 | 2400 | 2460 | " | 0,0040 | 12 | 1520 | Al(OH) ₃ fällt im Kathodenraum aus vgl. a Kathodenwasser eingedampft: Al-frei H ₂ SO ₄ , X = 1090 × 10 ⁻⁶ wie a; Kathode R.: 0,003 n wie a; Kathode R.: 0,0025 n NaOH, X = 341 × 10 ⁻⁶ wie a; Kontrollversuch zu b |
| c | " | 396 | A | 110 | 0,74 | 2,47 | 2460 | 2760 | 0,0030 | 0,0030 | 381 | 1130 | |
| d | " | 396 | A | 110 | 1,20 | 3,20 | 3630 | 2880 | Spur | 0,0050 | — | — | |
| 55 a | 0,00375 ⁴⁾ | 1155 | K | 110 | 0,14 | 0,31 | 3060 | 6240 | 0,0120 } sauer | neutral | 1130 | 33 | |
| b | " | 1155 | A | 110 | 0,078 | 0,43 | 7260 | 3660 | Spur | 0,0140 | 4,5 | 1242 | wie Nr. 51 a bis d |
| c | " | 1155 | K u. A | 50 | 7,7 | — | 4410 | 2400 | 0,0035 } sauer | 0,0300 | 412 | 6130 | |

¹⁾ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$; Azidität: 0,0010 n.

²⁾ + bedeutet anodische, — kathodische Elektro-Osmose.

³⁾ Titration nach Abfiltrieren des Niederschlages von $\text{Al}(\text{OH})_3$.

⁴⁾ Azidität: 0,015 n.

Es verdient erwähnt zu werden, daß im Versuch Nr. 50a bei erstmaliger Benutzung einer frischen Membran und kathodischer Zuführung des Sulfates die Säure nach $+$ auswandert, während das inzwischen von der Anodenseite her mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ durchsetzte Diaphragma in Versuch Nr. 55a keine Säure mehr durchtreten läßt; es wäre das Gegenteil anzunehmen gewesen, da reine Al_2O_3 -Diaphragmen die anodische Abwanderung von Säuren befördern. —

Anschließend an diese Versuchsreihe wurden, angeregt durch die auffallenden Ergebnisse von Elissaffoff's¹³⁾, einige Experimente an frischen Membranen Nr. 320 mit 0,0002-molarem Thoriumchlorid und 0,0008-molarem Morphinchlorid angestellt. Wenn das Thoriumchlorid nur zur Kathode oder nur zur Anode zugesetzt wurde, trat überhaupt gar keine Elektro-Osmose auf; beim Zufluß von beiden Seiten wurde eine anodische Elektro-Osmose von 170 ccm/Std. festgestellt. Jedenfalls war also die Wirkung des Thoriumions in diesem Fall auf die Elektro-Osmose weniger ausgesprochen anodisch als die des Aluminium-Ions, während bei von Elissaffoff's Versuchsanordnung das Umgekehrte der Fall war. Morphinchlorid ergab eine schwache kathodische Elektro-Osmose etwa von der Größenordnung wie beim destillierten Wasser.

10. Uebersicht über die Versuchsergebnisse.

Wie schon eingangs erwähnt, möchte ich aus den oben angegebenen Versuchen nicht ein zusammenfassendes Gebäude kritischer Vergleiche aufführen. Ich werde an anderer Stelle¹⁴⁾ demnächst versuchen, die Ergebnisse in großen Zügen mit denen anderer neuerer Arbeiten zusammenzustellen. Hier seien nur die wesentlichsten Tatsachen, welche sich ergeben haben, kurz zusammengefaßt.

Die aus Zelluloseestern bestehenden de Haën'schen Membranfilter mit ihrer einheitlichen chemischen Zusammensetzung, aber je nach Nummer wechselnden Porengröße, sind besonders geeignet, um den Einfluß von Elektrolytzusätzen auf die Elektro-Osmose zu verfolgen.

Filter mittlerer Porengröße (Nr. 20 und 320), die bei ca. 5 cm Durchmesser unter dem Druck einer Wassersäule von 43 cm Höhe 100 bis 500 ccm Wasser in der Stunde durchfließen lassen, ergaben ein ausgesprochenes Optimum für elektroosmotische Versuche.

Destilliertes Wasser ($\lambda = 6 \times 10^{-6}$) osmisiert grundsätzlich zur Kathode; bei 100 Volt und ca. 0,1 Ampère gehen durchschnittlich 1 bis 2 Liter Wasser durch die Membran.

Zusatz von Schwefelsäure zur Anodenseite, ferner allgemein Zusätze von Thoriumchlorid und Aluminiumsulfat setzen die Elektro-Osmose unter den Wert für destilliertes Wasser herab oder ergeben gar eine schwache anodische Elektro-Osmose. Im übrigen tritt durch Zugabe der Mehrzahl der Elektrolyte eine Erhöhung der kathodischen Elektro-Osmose gegenüber dem destillierten Wasser ein, wobei die transportierte Flüssigkeitsmenge im einzelnen je nach Zulaufseite, Art und Konzentration des Elektrolyten weitgehend variieren kann¹⁵⁾.

Es seien nochmals die höchsten Werte, die ich auffand, für die verschiedenen Elektrolyte in Tabelle XI zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist also, rein empirisch betrachtet, ersichtlich, daß im allgemeinen bei einer Leitfähigkeit von zwischen 200 und 400×10^{-6} und mit einem Energieaufwand von zwischen 0,01 und 0,06 Kilowattstunden/lit. transportierte Flüssigkeit kathodische Elektro-Osmosen von 8 bis 16 lit/Std. bei 100 qcm Diaphragmenoberfläche erreichbar sind.

Hierbei ist es nicht immer nötig, daß der Elektrolyt als solcher durch die Membran hindurchgeht; besonders bei NH_3 zeigt sich, daß auch bei Zusatz der Basis zum Kathodenraum sehr erhebliche kathodische Elektro-Osmose von Wasser auftreten kann, die auf das Gegenwandern des einen für die Aufladung der Membran wirksamen Ions zurückzuführen sein dürfte.

Daß auch Schwefelsäure-Anionen beim Durchwandern durch eine de Haën'sche Membran von $-$ nach $+$ einen erheblichen Wasser-

¹³⁾ G. von Elissaffoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912).

¹⁴⁾ Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Jena 1921. Siehe Koll.-Zeitschr. 29, 217 (1921).

¹⁵⁾ Dieses Ergebnis war nach den meisten früheren Versuchen über dies Gebiet nicht zu erwarten, eher hätte man einen entscheidenden Einfluß von der alkalischen oder sauren Reaktion des Elektrolyten erwartet.

Tabelle XI.

| Elektrolyt | | | | Kilowattstunden pro Liter | Kathodische Elektro-Osmose Liter/Std. |
|---|--------------------------------------|--|------------|------------------------------|---|
| Art | Molare Konzentration | Leitfähigkeit $\lambda \times 10^6$ | Zulauf wo? | | |
| NH ₃ . . . | 0,0105 | 242 | K | 0,013 | 7,4 |
| " . . . | 0,0105 | 283 | A | 0,028 | 8,4 |
| " . . . | 0,014 | 199 | Ku. A | 0,022 | 8,6 |
| " . . . | 0,0255 | — | A | 0,031 | 11,25 |
| " . . . | 0,065 | 377 | A | 0,052 | 11,0 |
| H ₂ SO ₄ . . . | 0,0037 | 1153 | K | 0,019 | 9,6 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ . . . | 0,00075 | 165 | K | 0,013 | 10,8 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ . . . | { 0,00075 + 0,010 NH ₃ | 284 | Ku. A | 0,056 | 4,3 |
| Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O . | 0,0015 | 358 | A | 0,064 | 10,8 |
| " . . . | 0,0015 | 358 | Ku. A | 0,056 | 11,3 |
| " . . . | 0,0003 | 89 | Ku. A | 0,019 | 8,0 |
| K ₃ FeCy ₆ . . . | 0,00075 | 325 | A | 0,028 | 16,5 |
| " . . . | 0,000075 | 39 | Ku. A | 0,007 | 6,2 |

transport von + nach - verursachen, war an und für sich sehr auffallend, dürfte aber in diesem Zusammenhang verständlich sein.

Wird die Elektrolytkonzentration über die optimale hinaus wesentlich erhöht, so treten Anomalien auf, die mit der Leitfähigkeit zusammenhängen. Vermutlich beruhen sie auf zu großer Stromdichte und dadurch bedingter zu hoher Temperatur in den Poren des Diaphragmas selber. Hierdurch hervorgerufene Störungen können unmittelbar verglichen werden mit Unregelmäßigkeiten der Elektrodenvorgänge, wenn zu hohe Stromdichten an den Elektroden bei rein elektrochemischen Prozessen auftreten.

Geht man mit der Konzentration der Elektrolytzusätze unter das Optimum hinunter, so gleichen sich die Werte der Elektro-Osmose mehr und mehr den bei Verwendung von reinem Wasser gefundenen an.

Worauf die „Aufladung“ des Diaphragmas, also die Erhöhung seines Potentials gegen die in den Poren befindliche Lösung, beruht, möchte ich nicht entscheiden; die Adsorption von OH⁻-Ionen scheint allerdings in den meisten Fällen die wahrscheinlichste Erklärung zu sein. Andere Anionen können an deren Stelle treten. Alle Vorgänge, die ein Zurückdrängen der Konzentration der OH⁻-Ionen bedingen, welche sich bei Entladungsvorgängen in der Nähe der Kathode bilden oder aber neben anderen Ionen von vorneherein zugegen sind, scheinen eine Herabsetzung der Elektro-Osmose grundsätzlich im Gefolge zu haben. Dies wird aber erst anders, wenn

OH⁻-Ionen praktisch ganz fehlen, z. B. bei H₂SO₄.

Die Versuche mit K₃FeCy₆ passen sich dieser Auffassung im Prinzip an. Zum Teil ergaben sie besonders auffallende Werte, vermutlich im Zusammenhang mit der Abscheidung von Eisenhydroxyd und Berlinerblau im Diaphragma selbst auf der der Kathode zugewandten Seite. Vergleiche mit den bereits bekannten Erscheinungen der Elektrostenolyse und der Anodenvorgänge bei der Oxydation von K₄FeCy₆ an Platinanoden machen es wahrscheinlich, daß das Diaphragma sich hier genau so verhält wie eine bipolare Elektrode. Ich glaube demnach, daß die vielfach von früheren Versuchen abweichenden Resultate gerade auf die Art der apparativen Versuchsanordnung zurückzuführen sein dürften, denn Experimente mit Kapillaren und mit dicken Schichten von Pulvern lassen den Vergleich mit solchen Membranen, die sich wie Mittel-leiter verhalten, nicht ohne weiteres zu.

Für die technische Nutzenanwendung der Elektro-Osmose mit Diaphragmen stellen diese Versuche nur den ersten Anfang einer Vergleichsskala dar. Die Art und Anordnung der Diaphragmen, die Art, Konzentration und Wechselwirkung der Elektrolyte, die Ladungsverhältnisse bzw. Adsorptionsverhältnisse der Diaphragmen gegenüber den Elektrolyten, endlich das Vorhandensein von Kolloiden oder kristalloiden Nichteinktrolyten in der Flüssigkeit, alle diese Momente können die verschiedenartigsten Einflüsse ausüben. Immerhin

dürften nach den zahlenmäßigen Ergebnissen dieser Versuche noch sehr große technische Möglichkeiten bei der Anwendung der Elektro-Osmose mit Diaphragmen, insbesondere für

Zwecke der Wasserverschiebung, Entwässerung oder Elektrolytentfernung, zu erwarten sein¹⁶⁾.

¹⁶⁾ Vgl. D. R. P. 333575 (1919).

Kongorubin als klinisches Reagens.

Von M. R. B o n s m a n n.

(Eingegangen am 16. Sept. 1921.)

(Aus der medizinischen Klinik Augustahospital der Universität Köln. Direktor Prof. Dr. Külb s.)

Das Prinzip, hydrophile Kolloide der Körperflüssigkeiten als schützende Substanzen gegenüber der Elektrolytfällung bei Suspensionskolloiden zu verwenden, hat bisher in den klinischen Untersuchungsmethoden noch nicht zu einer allgemein verwandten praktischen Reaktion geführt und zwar deshalb, weil die Schutzkolloide meist in Eiweißlösungen vorhanden sind, diese aber in stärkeren Konzentrationen fast stets bereits spontan mit den Suspensionskolloiden Ausflockungen ergaben. Das ist nicht der Fall bei Verwendung des jüngst von Wo. Ostwald genau untersuchten Kongorubins. Wir haben diesen Farbstoff zunächst zu quantitativen Eiweißuntersuchungen benutzt, über deren Resultate ich kurz berichte.

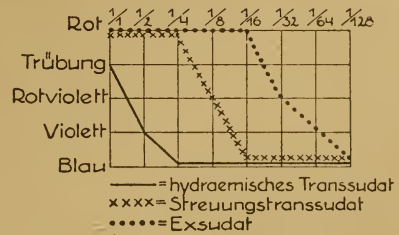
Der Versuch muß je nach dem zur Verarbeitung kommenden Material etwas modifiziert werden. Für höherprozentige Eiweißlösungen mit stärkeren Schwankungen des Albumingehaltes in den einzelnen zur Untersuchung gelangenden Proben hat sich mir folgende Versuchsanordnung bewährt:

In acht Reagenzgläsern wird eine Verdünnungsreihe der Untersuchungsflüssigkeit von 1/1 bis 1/128 — in je einem Kubikzentimeter — mittelst 0,5 prozentiger KCl-Lösung ange-setzt. Dazu kommt je 1 ccm 0,02 prozentiger Grübler'scher Kongorubinlösung, die jedes-mal frisch aus einer 0,1 prozentigen Stammlösung bereitet wird. Nach Durchschütteln läßt man 1/2 Stunde stehen und gibt dann 1,0 ccm einer 10 prozentigen KCl-Lösung zu. Nach 10 Minuten wird das Ergebnis abgelesen und in ein Schema eingetragen, in dem der Verdünnungs-grad die Abszisse, die Farbennuance (Rot, Trübung, Rotviolett, Violett, Blau) die Ordinate bildet.

Bei Anwendung dieser Reaktion auf Punkts-
tumsflüssigkeit (der Pleura, des Abdomens, des Unterhautzellgewebes usw.), von denen bisher 110 Fälle untersucht sind, zeigt sich, daß sich auf diesem Wege nur eine approximativ-quantitative Eiweißbestimmung erzielen läßt, und zwar

liegt das erstens an dem sprunghaft ansteigen-
den Verdünnungsgrad, zweitens wahrscheinlich an der verschiedenen Schutzkraft der einzelnen Eiweißfraktionen.

Praktisch verwende ich diese Reaktion be-
reits als Kurventyp. Es hat sich nämlich heraus-
gestellt, daß man leicht die drei Hauptarten der Ergußflüssigkeiten damit unterscheiden kann (vgl. Kurve):



Sehr interessante Ergebnisse hat die Untersuchung des Liquor cerebrospinalis mittelst Kongorubin gehabt. Ich habe die Versuchsanordnung hierbei allerdings insofern wesentlich modifizieren müssen, als ich nicht mit einem konstanten Elektrolytzusatz arbeitete, sondern mit der gerade die Kongorubinlösung fällenden KCl-Lösung. Diese Konzentration des Salzes wird in einem Vorversuch festgestellt (beträgt meist 0,5 bis 1,0 Proz.), und diese KCl-Lösung wird zur Verdünnung des Liquors benutzt. Nach Anlegen der Verdünnungsreihe — wie im obigen Versuch — erfolgt nun der Zusatz des 0,02-prozentigen Kongorubins; sodann wird nichts mehr zugefügt, sondern nach einer halben Stunde abgelesen.

Es zeigte sich nun:

1. daß bei Verwendung der schwachen Salzlösung erheblich geringere Mengen von Schutzkolloid nachweisbar waren,

2. daß bei normalem und pathologischem Liquor der Schutz fast stets an gleicher Stelle stand, obwohl hier relativ erhebliche Differenzen im Eiweißgehalt vorkommen.

3. Diese letztere Tatsache ist wohl darauf zurückzuführen, daß der normale Liquor bereits einen so hohen Schutz (anscheinend durch bisher weniger bekannte Kolloide) besitzt, wie er durch den Eiweißgehalt allein nicht erklärbar ist und daß demgegenüber die Schwankungen

im Eiweißgehalt unter pathologischen Verhältnissen kaum eine Rolle spielen dürften¹⁾.

Wenn also die Anwendung des Kongorubins im klinischen Laboratorium einerseits bereits zu praktisch verwendbaren Reaktionen geführt hat, so glaube ich andererseits noch darin einen besonderen Wert für die Pathologie zu sehen, daß es uns bezüglich der Verschiebung der Eiweißfraktionen und des Vorkommens von bisher nicht näher definierten Kolloiden in Körperflüssigkeiten vor neue Aufgaben stellt.

Literatur.

1. Bonsmann, M. R., Ueber die Verwendung der in Körperflüssigkeiten vorhandenen Schutzkolloide beim Kongorubin. Zeitschr. f. d. ges. experiment. Med. 24, Heft 1—4.
2. Lüers, H., Die Kolloidprobe im Liquor cerebrospinalis im allgemeinen und die Verwendbarkeit des Kongorubins für diesen Zweck im besonderen. Koll.-Zeitschr. 27, 177 (1920).
3. Wo. Ostwald, Kolloidchemische Studien am Kongorubin. Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919).
4. Wo. Ostwald u. P. Wolski, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1920).
5. Weigeldt, W., Die Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis. Zeitschr. f. Nervenheilk. 67.

¹⁾ Für den Liquor ist das Kongorubin bereits von H. Lüers, allerdings in anderer Versuchsanordnung, empfohlen und von W. Weigeldt in 22 Fällen angewandt worden. Die bisherigen Resultate erlaubten aber keine diagnostischen Schlüsse.

Zur Theorie der Serologie der Syphilis.¹⁾

Von Emil Epstein und Fritz Paul (Wien).

(Eingegangen am 29. August 1921.)

Epstein und Paul gehen bei ihren Beobachtungen von der zweizeitigen und einzeitigen Kochsalzmethode der Meinicke'schen Präzipitationsreaktion bei Syphilis aus und gelangen, an die älteren Arbeiten physikalisch-chemischer Richtung von Landsteiner, von Elias, Neubauer, Salomon und Porges, von Hans Sachs und seinen Mitarbeitern, von Epstein, Meinicke u. A. anknüpfend, zur Aufstellung einer Theorie der Syphilis, indem sie das Problem des Wesens der serologischen Luesreaktion vom Standpunkte

rein physikalisch-chemischer Betrachtungsweise zu fassen und zu deuten versuchen.

Den Erklärungshypothesen Meinicke's, welcher in seinen ersten theoretischen Abhandlungen seine Methode als Flockungsreaktion der als „Globuline“ bezeichneten Eiweißphase, später als eine „Bindungsreaktion“ aufgefaßt wissen will, bei welcher durch eine Bindung der Serumglobuline mit den Extraktlipoiden ein Niederschlag gebildet wurde, der zum überwiegenden Teile aus Globulin bestünde, stellen Epstein und Paul zunächst folgende Beobachtungen und Erwägungen gegenüber. Die für die Meinicke-Reaktion in Verwendung gezogenen alkoholischen Pferdeherzextrakte — sie bestehen nach einer auf Ersuchen der Autoren von Sigmund

¹⁾ Vorliegende Arbeit stellt ein versehentlich als Originalmitteilung gedrucktes Autoreferat der im Arch. f. Hygiene 90, Nr. 3 (1921) und Med. Klinik 1921, Nr. 29 u. 30 erschienenen Arbeiten von Emil Epstein und Fritz Paul (Wien) Zur Theorie der Serologie der Syphilis dar.

Fränkel in Wien vorgenommenen qualitativen Untersuchung fast ausschließlich aus Lezithin und Kephalin; Cholesterin und Cholesterinester fehlen vollkommen — flocken in 2—3prozentiger Kochsalzlösung teils spontan aus, teils aber zeigen sie, soweit es nicht zu grob makroskopisch sichtbaren Ausflockungen kommt, prinzipiell identische Kondensationserscheinungen. Diese Eigenausflockung des Meinicke-Extraktes im kochsalzhaltigen Medium, welche bei der einzeitigen Kochsalzmethode („D. M.“) nur durch Zusatz von Normalserum, nicht aber durch Zusatz von Luesserum behindert wird, legte den Gedanken nahe, daß die ausgeflockten Substanzen vorwiegend dem Extrakte angehören und nicht Stoffe sind, welche sich im Serum vorfinden.

Ausgedehnte Versuche, die unter Heranziehung der zweizeitigen (M. R.) und einzeitigen Kochsalzmethode (D. M.) mit größeren Quanten der reagierenden Substanzen bei Beibehaltung der relativen Mengenverhältnisse der Originalmethoden Meinicke's angestellt wurden, zeigen weiterhin folgendes: Die ausgeflockten Substanzen wurden auf ihre Löslichkeit im kochenden Alkohol geprüft. Eiweißkörper koagulieren, Lipoiden lösen sich im kochenden Alkohol auf. Die in der ersten Periode der zweizeitigen Kochsalzmethode Meinicke's entstandenen Flocken, bei welcher die Seren in entsprechenden Mengenverhältnissen zu wässriger Extrakt emulsion zugesetzt werden — dabei werden sowohl Lues- als auch Normalseren geflockt — bestehen zum größeren Teile aus (alkoholkoagulablen) Eiweißkörpern, zum anderen aus (alkohollöslichen) Lipoiden. Ein Gegensatz im Verhalten der Lues- zu Normalseren ergibt sich aus dem Umstande, daß erstere viel rascher und deutlicher ausflocken als die Normalseren.

Bei der zweiten Periode der zweizeitigen Kochsalzmethode, bei welcher Lues- und Normalseren zunächst mit wässriger Extrakt emulsion gemischt, durch 24 Stunden bei Bruttemperatur gehalten und sodann mit 2- bis 3prozentiger Kochsalzlösung versetzt worden waren, lösen sich die Flocken des Normalserums in weiteren 24 Stunden bei Bruttemperatur vollkommen auf, während die mit Luesseren gebildeten Niederschläge teilweise bestehen bleiben, aber an Volumen abnehmen, da sich nur das dem Eiweißanteile entsprechende Quantum in Kochsalz löst. Der restliche Niederschlag löst sich im heißen Alkohol, besteht also ausschließlich aus Lipoiden. Bei der ein-

zeitigen Kochsalzmethode geben Luesseren innerhalb 24 Stunden bei 37° grobflockigen Niederschlag. Der Flockungsniederschlag ist in heißem Alkohol vollkommen löslich, besteht also ausschließlich aus Lipoiden. Normalseren geben in dieser Versuchsanordnung keinerlei Niederschläge.

Aus diesen Untersuchungen ergab sich zunächst, daß die Niederschläge bei den Luesreaktionen im wässrigen Medium von denen im kochsalzhaltigen Medium prinzipiell verschieden seien, insofern, als erstere aus Eiweißkörpern und Lipoiden, letztere nur aus Lipoiden bestehen.

Die ausgeflockten Lipoiden gehören nach der quantitativen Mächtigkeit des Flockungsniederschlags wohl hauptsächlich den Lipoiden des Organextraktes und zum geringsten Teile möglicherweise auch den Eigenlipoiden des Serums an. Es ergibt sich also das interessante, bisher ganz unbekannte Phänomen, daß Normalseren die Spontan ausflockung oder analoge Kondensationsvorgänge der Extrakt lipoiden im kochsalzhaltigen Medium verhindern, während Luesseren sie beschleunigen und deutlich intensiver gestalten.

Mit dieser Auffassung wären aber nach Epstein und Paul die Theorien, welche die Luesreaktionen auf Globulinausflockung zurückführen wollen, zunächst für die Meinicke-Reaktion als erledigt zu betrachten.

Zum Verständnis der Vorgänge, welche die Reaktion herbeiführen, muß einerseits der physikalische Zustand der in Anwendung kommenden Stoffe und müssen andererseits die physikalischen Zustandsänderungen während des Ablaufes der Reaktion in Betracht gezogen werden.

Das Wasser- und das Kochsalzextrakt kolloid nach Meinicke stellen vermutlich komplex zusammengesetzte, aus verschiedenen dispersen „Phasen“ bestehende Lipoidkolloide dar. Der Dispersitätszustand dürfte im allgemeinen an der Grenze zwischen grobdisperssem und kolloidem Dispersionsgrad stehen, somit einem recht labilen kolloiden Gleichgewichtsverhältnisse entsprechen, da im allgemeinen schon bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur eine Eigenausflockung in 2—3prozentiger Kochsalzlösung erfolgt. Die komplexe Zusammensetzung der verschiedenen dispersen Phasen des Extraktes und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis scheint die Vorbedingung des Erfolges zu sein. Die von Wo. Ostwald betonte Variabilität des dispersen Zustandes solcher komplexer Dispersoide gegen-

über Temperatur und Konzentration, welche die Ursache ihrer gesteigerten Empfindlichkeit in bezug auf ihre Ausflockbarkeit darstellt, ist es, die die Lipoiddispersoide zur Anwendung bei den Flockungsreaktionen besonders geeignet erscheinen läßt.

Neben dem Extrakt tritt bei der Ausflockung als zweite Komponente das Serum in Wirksamkeit, gleichfalls ein komplexes Kolloid, in welchem neben der Eiweißphase noch eine Lipoidphase vorhanden ist.

Die kolloiden Eigenschaften der bei der Reaktion wirksamen Substanzen sind es aber nicht allein, welche vom Standpunkte der physikalischen Theorie Beachtung verdienen, sondern in mindestens ebenso hohem Maße die elektrochemischen Eigenschaften. Nach Porges und Neubauer besitzen Lipoid Suspensionen, wie sie für die Luesreaktionen im Gebrauch stehen, und zwar sowohl Cholesterinals Lezithinaufschwemmungen elektronegative Ladung, was diese Autoren durch Säurefällbarkeit und Alkalilöslichkeit dieser Aufschwemmungen feststellten.

Elektrische Ueberführungsversuche, die Epstein und Paul in allerjüngster Zeit anstellten, ergaben für die Meinicke-Extrakte die Richtigkeit dieser Ansicht in unmittelbarem Nachweis.

Zieht man nun auch den elektrischen Ladungszustand des Serums in Erwägung, so sind die genuinen Eiweißkörper des Serums nach Pauli als elektrisch neutral bzw. schwach negativ geladen anzusehen. Wir werden aber durch die Tatsache der Ausflockung evident elektrisch negativ geladener Lipoidextrakte durch Luesserer im Präzipitationsversuche zur Annahme gedrängt, daß diese Seren positive Ladungen aufweisen müssen. Der Nachweis der Qualität des elektrischen Ladungszustandes durch Flockungsversuche mit Elektrolyten bekannter Ladung ist ja eine in der physikalischen Chemie allgemein anerkannte Methode.

Die positive Ladung im Luesserum dürfte durch eine Zunahme des Säuregehaltesluetischer Seren bedingt sein. Ob diese Ladung durch Umladung der ursprünglich negativ geladenen Eiweißkörper unter dem Einflusse der positivierenden Wirkung der H-Ionen der Säure zustande kommt oder direkt durch die H-Ionen von Säuren vermittelt wird, bleibe dahingestellt. Es wäre übrigens möglich, daß unter dem Einflusse des Krankheitsprozesses bei Lues positiv geladene Substanzen noch unbekannter Konstitution in das Serum gelangen.

Epstein und Paul weisen sodann auf den innigen Konnex zwischen elektrochemischen und kolloiden Vorgängen hin. Mit dem Auftreten positiver Ladungen im Luesserum geht eine Zunahme der Oberflächenspannung infolge gleichzeitigen Auftretens entgegengesetzt elektrischer Ladung der elektronegativen Lipoidphase der Luesserer Hand in Hand.

Nach den Feststellungen von Sachs, Klausner und v. Friedmann spielen auch Lipide im Luesserum eine besondere Rolle. Durch das Auftreten entgegengesetzter Ladungen kommt es zu einer Erhöhung der positiven Oberflächenspannung der Eiweiß- und Lipoidphase, mit welcher eine Vergrößerung des dispersen Zustandes der Phasen der Luesserer verbunden ist. Diese Zustandsänderungen haben auch eine gesteigerte Eiweißflockbarkeit zur Folge, wie sie z. B. in der Klausner'schen Flockungsreaktion zum Ausdruck kommt.

Es werden nun auch die einzelnen Reaktionsvorgänge, welche zur Meinicke-Reaktion in Beziehung stehen, besprochen.

Die wässerigen Extraktkolloide befinden sich durch die gleichartige elektrische Ladung, die im Sinne einer gegenseitigen Abstoßung wirkt, im Gleichgewicht. Dieser Gleichgewichtszustand wird aber durch Zusatz der 2- bis 3prozentigen Kochsalzlösung gestört. Zur Wirkung gelangen nach einem kolloidchemischen Gesetze (Bechhold) überwiegend die dem Ladungszustande der Lipoidphase entgegengesetzt geladenen Ionen der Elektrolyte, also die Natriumionen. Die vorhandene Ladungsdifferenz zwischen elektronegativer Lipoidphase und den elektropositiven Natriumionen führen zu einer konstant steigenden Zunahme der Oberflächenspannung durch kontinuierliche Ladungsabgabe und damit zu Kondensations- resp. Ausflockungsvorgängen der Extraktlipide im kochsalzhaltigen Medium.

In der ersten Periode der zweizeitigen Kochsalzmethode (M. R.) im wässerigen Medium kommt es zur Ausflockung eines Teiles der Eiweißphase (Ausflockung der „wasserunlöslichen Globuline“) durch Kochsalzverarmung. Hand in Hand mit diesen auf Veränderung der Oberflächenspannungsverhältnisse beruhenden Flockungsvorgängen geht Adsorption der im wässerigen Suspensionsmittel gleichfalls suspendierten Lipoidphase des Extraktkolloids vor sich, die sowohl bei Lues- als bei Normalseren erfolgt. Das auffällige Phänomen der Beschleunigung der Ausflockung der Luesserer in den ersten

10 Minuten nach Zusatz des Serums zu Wasserextraktkolloid erklärt sich durch das vermehrte Auftreten positiver Ladungen in Luesseren, welche auf die Lipoidphase im Sinne einer beschleunigten Ausflockung wirken, so daß hier neben den Adsorptions- direkte Ausflockungsvorgänge der Lipide eine wichtige Rolle spielen.

In der zweiten Periode der zweizeitigen Kochsalzmethode, bei welcher die durch Zusatz von Wasserextraktkolloid ausgeflockten Proben nach der Vorschrift Meinicke's mit 2- bis 3prozentiger Kochsalzlösung versetzt werden, wird die durch Salzentziehung verursachte Eiweißflockung („Globulinflockung“) sowohl bei Lues- als auch Normalserum gelöst. Bei Normalserum löst sich der entstandene Niederschlag vollkommen, weil bei Lösung des Eiweißniederschlags das durch Adsorption mitgerissene elektronegative Lipoid wieder in Suspension geht. Bei Luesseren bleibt aber der Teil des Niederschlags erhalten, welcher aus Lipoiden besteht, wie durch seine Löslichkeit in heißem Alkohol gezeigt wird.

Bei der einzeitigen Kochsalzmethode (D. M. R.) flocken die Luesseren infolge ihrer positiven Ladung im Vereine mit den Kationen des kochsalzhaltigen Dispersionsmittels das negativ geladene Extraktlipoid aus, während Normalseren eine schuttkolloide Wirkung gegen die Eigenausflockung des Kochsalzextraktkolloids entfalten, die den Luesseren fehlt.

Die charakteristische Wirksamkeitluetischer Seren wird bedingt: 1. durch Vermehrung positiver Ladungen, 2. durch ihren sonstigen physikalischen Zustand im Sinne einer Verminderung des Dispersitätsgrades ihrer Phasen, die mit Vergrößerung der dispersen Phasenteilchen einhergeht.

Es handelt sich nicht etwa um eine quantitative Verschiebung einzelner chemischer Bestandteile der Luesseren, sondern um eine Qualitätsänderung, die unter Einfluß des syphilitischen Prozesses zustande gekommen ist.

Der chemischen Beschaffenheit der zur Ausflockung gelangenden Lipoiddispersoide kommt nach Epstein und Paul bei der Flockungsreaktion der Syphilis anscheinend eine nur untergeordnete Bedeutung zu; daß es im wesentlichen auf den kolloidchemischen und elektrochemischen Zustand der Lipoidphasen ankommt, beweisen die im Prinzip identischen Ausfälle der Sachs-Georgi- und Meinicke-Reaktion, obwohl die erstere mit cholesteriniertem, die letztere mit entcholeste-

riniertem Lipoiddispersoid arbeitet. Die günstigeren Resultate der Meinicke-Reaktion ergeben sich nach Ansicht der Autoren wesentlich aus der Anwendung eines Dispersionsmittels von höherer Molekularkonzentration (2—3prozentige Kochsalzlösung gegenüber einer 0,9prozentigen Kochsalzlösung bei der Sachs-Georgi-Reaktion).

Die Präzipitationsreaktionen sind auch durch ihre Abhängigkeit von der Temperatur und Ablaufzeit als Phänomene vom rein physikalisch-chemischen Typus charakterisiert. Epstein und Paul lehnen auf Grund praktischer Erfahrungen und den in der hier besprochenen Arbeit entwickelten theoretischen Erwägungen die vielfach übliche „Inaktivierung“ der Seren durch Erwärmen auf 56° C ab, da es sich nicht um eine Präzipitierung der als „Globuline“ bezeichneten Eiweißkörper handelt, sondern vielmehr um eine Flockung der Lipoidphase des zugesetzten Herzextrakt-dispersoids. Die Forderung nach „Stabilisierung der Globuline“ ist nicht mehr zu halten, da es sich gar nicht darum handelt, eine etwa bestehende uncharakteristische Ausflockbarkeit der Eiweißphase der zu untersuchenden Seren ab-zudämpfen. Wohl aber kann die Reaktionsfähigkeit der zu untersuchenden Seren durch einen so schweren Eingriff in ihren kolloiden Zustand, wie ihn die Erwärmung auf 56° C darstellt, geschädigt werden.

Weiterhin wird auf die große Verwandtschaft zwischen W. R. und Präzipitationsreaktionen hingewiesen. Beide sind durch prinzipiell identische physikalische Flockungen bedingt, die bei der W. R., weil unterhalb der makroskopischen Sichtbarkeit gelegen, des hämolytischen Systems als Indikatoren bedürfen. Auch bei der W. R. sind es nicht die Globuline des Serums, sondern die Extraktlipide, welche geflockt werden.

Die geringen Unterschiede in den Resultaten der W. R. und der Meinicke-Reaktion beruhen wohl in der Verschiedenheit der Zusammensetzung der dabei verwendeten Extrakte und außerdem darauf, daß bei der W. R. eine 0,8- bis 0,9prozentige, bei der Meinicke-Reaktion eine 2—3prozentige Kochsalzlösung als Dispersionsmittel zur Anwendung kommt.

Schließlich weisen Epstein und Paul in ihrer letzten Mitteilung (Med. Klin. 1921, Nr. 29) auf die neueren Arbeiten von Scheer, Niederhoff, Lieb, Baumgärtel und P. Schmid hin, welche das Thema der Serologie der Syphilis gleichfalls behandeln und vieles ent-

halten, was im Sinne der von Epstein und Paul geäußerten theoretischen Ansichten zu verwerten wäre. Sie nehmen auch zu den jüngsten Veröffentlichungen Wassermann's Stellung, in welcher er eine neue Theorie zur Begründung seiner alten Auffassung entwickelt — seine Reaktion sei eine Antigen-Antikörperreaktion. Von der bis in die jüngste Zeit festgehaltenen Maxime, es handle sich um eine im theoretischen Sinne den Erreger irgendwie spezifisch anzeigende Reaktion, eine Maxime, welche sich in dem Festhalten an den angeblichen Vorzügen der Luesleberextrakte der von anderen Seiten zu wiederholten Malen festgestellten Ueberlegenheit der Landsteiner'schen Normalorganextrakte dokumentiert, rückt Wassermann diesmal allerdings merklich ab und läßt als Antigen die unspezifischen Extraktlipide, als Antikörper aber einen im Luesserum gegen Zellipide gerichteten Ambozeptor figurieren. Er stellt sich somit neuerlich auf den Boden der rein chemischen Auffassung, indem er eine chemische Bindung des Lipoidantigens an den Eiweißantikörper als im Wesen der Wassermann'schen Reaktion annimmt. Epstein und Paul lehnen jedoch diese hypothetische Annahme Wassermann's, daß sich „beim Zusammentritt von Lipoid und Serum“ ein neues, „schweres“, weil im Wasser ausfällbares Molekül bildet, das er als Wassermann-Aggregat bezeichnet, entschieden ab. Ein neues Molekül, das würde gleichbedeutend sein mit Konstitution einer neuen Lipoid-Eiweißverbindung.

Den Beweis für die tatsächliche Existenz einer solchen Lipoid-Eiweißverbindung ist aber Wassermann schuldig geblieben. Die Untersuchungen Epstein's und Paul's, sowie die von Niederhoff und Lieb sprechen direkt gegen diese Annahme. Jedenfalls scheint aber, abgesehen davon, die Vorstellung vom physi-

kalischen Standpunkte aus ganz unzulässig zu sein, daß „schwerere“ Moleküle aus einer kolloiden, wenn auch wässerigen Dispersion eher ausfallen müßten als „leichtere“. Nicht das spezifische Gewicht der Moleküle entscheidet, ob ein Kolloid in kolloider Dispersität bestehen bleibt oder ausflockt, sondern der elektrische Ladungs- und Oberflächenspannungszustand der kolloiden Massenteilchen.

Der Versuch Wassermann's, die Arbeiten physikalisch-chemischer Richtung zur Klärung der theoretischen Fragen der R. W. dahin zu charakterisieren, sie seien zum Zwecke angefertigt, um eine jederzeit zu sehende Tatsache nicht zu erklären, sondern mit physikalisch-chemischer Nomenklatur zu umschreiben, weisen die Autoren gleichfalls zurück, indem sie betonen, daß sich die Mitteilungen Wassermann's in sehr ausgedehnter Weise gerade auf den Bahnen dieser Forschungsrichtung bewegen. Die auf diesem Wege gewonnenen Untersuchungsergebnisse versucht aber Wassermann zur Rechtfertigung des Schlusses zu benutzen, daß seine Reaktion als eine im chemischen Sinne aufzufassende Antigen-Antikörper-Reaktion aufzufassen wäre.

Das Wesen der serologischen Syphilisreaktionen als kolloide Reaktionen gründet sich aber auf elektrische Entladungen, auf Aenderungen der Oberflächenspannungsverhältnisse, die teilweise die Folge dieser Entladungen darstellen, auf Adsorptions- und Ausflockungsvorgänge. Eingreifende Aenderungen der chemischen Struktur der reagierenden Stoffe, also Bildung neuer chemischer Verbindungen, wie sie wesentlich durch gegenseitige Substitution von Atomgruppen gekennzeichnet sind, kommen bei den in Rede stehenden Reaktionen kaum in Betracht.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppo-Cramer (München). (Eingegangen am 21. September 1921.)

LIII.

Schwellenwert und physikalische Entwicklung.

In einer früheren Arbeit: „Die Entwicklung als Keimreagens“¹⁾ wurde u. a. die hohe theoretische Bedeutung der Tatsache hervorgehoben,

daß die physikalische Entwicklung grobkörniger Bromsilberschichten eine so wesentlich längere Exposition voraussetzt als die chemische. Untersuchungen in ursprünglich anderem Zusammenhange führten mich nun neuerdings zu der Erkenntnis, daß dieser Unterschied zum größten Teil verschwindet, wenn man gewisse Vorichtsmaßregeln anwendet.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 25 (1921); Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Photogr., II. Aufl. (Dresden 1921), 44.

Das latente Bild befindet sich bekanntlich keineswegs ausschließlich an der Oberfläche des Kornes, es ist vielmehr um so weitgehender auch nach der Tiefendimension des Kornes zu verteilt, je größer das Korn ist. Nun kann man aber diese tiefer liegenden Keime durch Behandlung mit Jodsatzlösung bloßlegen²⁾ und damit auch der physikalischen Entwicklung zugänglich machen. Wenn man aber durch genügende Konzentration und Einwirkungsdauer der Jodidlösung diese Wirkung ganz ausnutzt, so erfolgt offenbar bereits gleichzeitig auch ein chemischer Angriff auf das Silber des latenten Bildes. Diese unerwünschte Nebenwirkung kann man aber wiederum vermeiden, wenn man der Jodsatzlösung Sulfit zufügt³⁾. Auf diese Weise macht man das Maximum an verfügbarem Keimmaterial für die physikalische Entwicklung nutzbar.

Nun ist aber gleichzeitig auch noch dafür Sorge zu tragen, daß die physikalische Entwicklung als solche den größtmöglichen Nutzeffekt ergibt. Zu diesem Behufe muß man den üblichen zitronensauren Metol-Silberverstärker erheblich modifizieren, um einen „physikalischen Rapidentwickler“ zu erhalten, wie ich ihn früher in einer eingehenden Studie über den Metol-Silberverstärker⁴⁾ beschrieb. Vor allem muß man mit der Säurekonzentration so weit wie möglich heruntergehen und die Silbersatzkonzentration möglichst hochhalten. Auch empfiehlt sich der Zusatz eines geeigneten Schutzkolloides zum Entwickler selbst.

Wenn man alle diese Momente vereinigt, so erhält man bei der physikalischen Hervorbringung hochempfindlicher Trockenplatten tatsächlich ganz wesentlich andere Effekte, als sie bisher erreicht werden konnten. Die betreffenden Platten wurden nach der Belichtung unter Eder-Hecht-Skalen mit einer Lösung von 1 Proz. JK und 5 Proz. Natriumsulfit (krist.) 1½ Minuten lang behandelt, kurz gewaschen und dann in folgendem Entwickler hervorgerufen:

5 g Metol, 10 g Zitronensäure, 240 ccm Wasser. Dazu 10 ccm 20 prozentige Lösung von Gummiarabikum. Zu 50 ccm dieser Lösung kurz vor dem Gebrauche 2 ccm 10 prozentige Silbernitratlösung.

Daneben wurde eine gleich belichtete Platte in den gewöhnlichen chemischen Entwicklern hervorgerufen. In bezug auf den Schwellenwert stand nun die physikalische Entwicklung nicht mehr hinter der mit einem normalen Glyzin-Pottascheentwickler zurück. Allerdings werden auch unter diesen Verhältnissen die Bilder nie so kräftig wie die chemisch entwickelten Bilder, was aber von sekundärer Bedeutung für unser Problem ist und wohl hauptsächlich durch die Art des Silberniederschlages selbst zu erklären ist.

Für die in meiner früheren Arbeit a. a. O. diskutierte Hauptfrage ist vorwiegend nur der Schwellenwert maßgebend. Allerdings leistet der chemische Rapidentwickler, wie Metolhydrochinon, immer noch erheblich mehr als der physikalische Rapidentwickler unter den oben angegebenen günstigsten Bedingungen, denn er lieferte durchschnittlich noch sechs bis acht Grad mehr. Es genügt aber vorläufig vollkommen, daß die Wirkung des physikalischen Entwicklers ebenso weit ging wie die des chemischen Glyzinentwicklers. Denn es klappt jetzt nicht mehr eine große Lücke in der Leistungsfähigkeit zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung, so daß man unbedingt annehmen kann, daß die noch vorhandene Differenz zwischen dem chemischen Rapidentwickler und dem ad optimum abgestimmten-physikalischen ebenso sehr nur auf die Individualität der Entwickler zurückzuführen ist wie die Differenzen zwischen den chemischen Entwicklern unter sich. Jedenfalls liegt nach diesen Feststellungen kein Grund mehr vor, in den bisher allerdings vorhandenen großen Unterschieden in der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Entwicklungsarten in bezug auf den Schwellenwert eine Schwierigkeit für die Deutung des latenten Bildes in seinen Anfangsstadien zu erblicken.

²⁾ Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Photogr. Kap. VI.

³⁾ Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. 1902, 630; 1920, 259 u. 285.

⁴⁾ Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. 1915, 660.

(Wissenschaftl. Laboratorium der Trockenplattenfabrik Kronseder & Cie. A. G. in München.)

Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes I.

Ueber die Natur der Wasserbindung im Torfe.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

1. Einleitung. Eins der berühmtesten und gleichzeitig berüchtigtsten technischen Probleme ist die Frage nach der sog. „künstlichen Entwässerung des Torfes“. Berühmt ist das Problem darum, weil die wirtschaftliche Bedeutung eines Verfahrens einleuchtend ist, das gestatten würde z. B. an Stelle des jetzigen 100tägigen Sommerbetriebes das ganze Jahr hindurch Torf zu gewinnen, das weiterhin die wochen- und monatelange „natürliche“ Trockenzeit des Torfes abkürzen könnte und das auf diese Weise eine bessere Ausnutzung und allgemeinere Verwendung dieses noch in ungeheuren Massen vorhandenen Rohmaterials ermöglichen würde. Berüchtigt ist das Problem anderseits darum, weil nicht nur hunderte ergebnisloser Verfahren ersonnen, sondern auch (nachweislich) hunderte von Millionen vergeblich ausgegeben wurden, solche Verfahren auszuarbeiten und einzuführen. „Wer sein Geld lieb hat, lasse sich nie auf eine künstliche Trocknung von Rohtorf ein“, mahnt in Sperrdruck beweglich und eindringlich A. Hausding auch in der letzten 1921 erschienenen Auflage seines Handbuchs. Die Ursache dieser Mißerfolge liegt nun in der Tat nicht daran, daß es technisch unmöglich wäre, Torf mit maschinellen, chemischen und physikalisch-chemischen Methoden in einem kontinuierlichen Verfahrensgange zu trocknen. Solche Möglichkeiten bestehen durchaus. Wohl aber hat sich bisher noch stets herausgestellt, daß die bisherigen Verfahren unwirtschaftlich, d. h. zu teuer arbeiten.

Der Verfasser ist nicht der Ansicht, daß dieses Mißverhältnis zwischen den Kosten der künstlichen Trocknung und dem Wert des erhaltenen Produktes notwendig und für alle Zeiten bestehen bleiben muß. Ganz abgesehen davon, daß der Wert eines Brennstoffes, wie bekannt, stark von den Zeitverhältnissen abhängig ist — das Problem der billigsten Trocknung kann von so überaus vielen und verschiedenartigen Seiten angegriffen werden, daß es von induktivem wie von deduktivem Standpunkt aus unlogisch wäre, die Lösung dieser wirtschaftlichen Frage als unmöglich zu bezeichnen. Wohl aber erscheint dem Verfasser das Problem der rationellen künstlichen Torf-

entwässerung als der Typus eines Problems, das nicht durch einen einmaligen genialen Gedanken, dagegen sehr wahrscheinlich durch mehrfache, bedächtige, sukzessive Annäherungen gelöst werden wird. Wenn je, so scheint dem Verfasser hier eine systematische und eingehende wissenschaftliche Bearbeitung des Problems nicht nur nötig, sondern auch als der einfachste, sicherste und in letzter Linie kürzeste Weg zur Lösung auch der wirtschaftlichen Frage. Die Hauptgründe für diese Auffassung sind folgende:

Durchblickt man nicht nur die Patentliteratur sondern auch die wissenschaftlichen Abhandlungen, Monographien usw. in bezug auf unsere Kenntnisse über die Art der Kräfte, welche das Wasser so fest im Torfe halten und die durch die betreffenden Verfahren überwunden werden sollen, so wird man mit wenigen Ausnahmen teils enttäuscht, teils erheitert. Die besten Lehrbücher schweigen sich aus über diesen Punkt. In günstigen Fällen findet man eine Art möglicher Wasserbindung, z. B. die kapillare, neuerdings mit Begeisterung auch die „kolloide“ Bindungsart als die allein maßgebliche angesehen, was bei ruhiger Betrachtung eines Stückes Rohtorfes offenkundig nicht ausreichend ist. Aber selbst wenn man sich diesen allgemeinen Ansichten anschließen würde, die Nutzenwendungen, welche die betreffenden Autoren bzw. Erfinder aus dieser Erkenntnis ziehen, sind fast stets entweder negativ — es bleibt nur bei der „modernen“ Benennung —, oder aber oft so verwirrt und unklar, daß wenigstens der Verfasser häufig nicht imstande war, sie zu verstehen¹⁾. Es fehlt noch weitgehend

¹⁾ Der Verfasser möchte nicht übertreiben und den Fachgenossen auf diesem Gebiete nicht Unrecht tun. Aber was soll man zum Beispiel zu folgender „Erklärung“ eines modernen Torfentwässerungsverfahrens sagen, die in einer bekannten wissenschaftlichen Zeitschrift im September 1921 veröffentlicht wurde (es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem durch Zusatz trockenen Torfes und darauf folgender mechanischer Pressung in summa eine Entwässerung zu Stande kommt): „Nach den Untersuchungen von — zeigt eine Störung der Oberflächenspannung durch Teilchen von Torf bereits im Mischgut Veränderungen durch die Annahme einer flockigen und krümeligen Beschaffenheit. Die dispergierten Teilchen verdichten sich auf

eine zureichende Beantwortung der elementaren Frage, warum das Wasser so fest im Torf gebunden ist und welche Kräfte es sind, die bei der künstlichen (wie natürlichen) Entwässerung überwunden werden müssen.

Man kann diese Frage nicht einfach beantworten damit, daß man sagt, es handelt sich um kapillare oder kolloide Wasserbindung. Verschiedene Torfe verhalten sich sehr verschieden, was allein schon zeigt, daß eine genauere Definition nötig ist. Vor allen Dingen aber braucht man experimentelle Methoden, um Art und Grad der Wasserbindung in verschiedenen Torfen vor und nach einer künstlichen Behandlung usw. charakterisieren zu können. Hier fehlen aber viele der elementarsten Daten. Es wäre z. B. möglich, nach Versuchen des Verfassers ja wahrscheinlich, aus dem quantitativen Gang von Austrocknungskurven verschiedener Torfarten Schlüsse auf Art und Grad der Wasserbindung zu ziehen. In der ihm verfügbaren Literatur hat der Verfasser solche Trocknungskurven, die wissenschaftlichen Ansprüchen genügen würden, nicht finden können²⁾. In gleicher Weise könnte man versuchen, die Anteile, welche z. B. kapillare und kolloide Wasserbindung am gesamten Wasserbindungsvermögen eines Torfes haben, experimentell zu trennen, indem man z. B. spezifisches Quellungsvermögen, Adsorptionsfähigkeit, Viskosität zer-

der Oberfläche des Zusatzkörpers zunächst noch getrennt durch Flüssigkeitshäuten stärkerer Konzentration. Nach Ostwald (der Verfasser protestiert!) wird durch diese Aggregation die Bildung eines Hydrogels bewirkt infolge der nunmehr eintretenden weiteren Annäherung durch den Preßdruck. Zugleich kann das nicht mehr gebundene Wasser auf den durch die Pressung gebildeten Schichten ablaufen. Nunmehr ist das Humusteilchen zum Dispersionsmittel geworden und Wasser zur dispersen Phase, wobei in diesem Zustand ein kleiner Teil bei der Auflösung in Wasser sich noch fein verteilt und eintretende Krustenbildung den Vorgang verlangsamt. — Die Humusstoffe verlieren bei zunehmender Zersetzung das kapillare Aufsaugvermögen und erhöhen die molekulare Anziehungskraft zu Wasser, wobei sie sich zu einer Teilchengröße von 10^{-8} cm, den sog. Amikronen entwickeln und sich dadurch der Molekulargröße von 10^{-7} nähern. Sie besitzen infolgedessen starke innere Reibung, so daß sich Rohrtorf mit über 95 Proz. Wassergehalt noch formen und zerkleinern läßt usw.“ Sollte man nicht lieber noch einmal bescheiden von vorn anfangen und versuchen, langsam und sauber auseinander zu präparieren, was Oberflächenspannung, Kapillarität, Kolloide usw. im Torf eigentlich zu tun haben? Siehe übrigens ähnliche Proben von Entwässerungstheorien bei A. Hausding, Torfgewinnung, 5 Aufl. (1921), 97.

²⁾ Vgl. die entsprechende Bemerkung bei H. Puchner, „Der Torf“ (Stuttgart 1920), 105.

riebener Torfsuspensionen usw. als Kennzeichen kolloider Wasserbindung mißt und vergleicht. Auch hier fehlen noch viele ganz elementare Untersuchungen. Gewiß — mit größtem Nachdruck sei dies hervorgehoben — gewiß finden sich zahlreiche überaus eingehende Untersuchungen z. B. über die chemische Elementaranalyse, über die sog. Hygroskopizität, über Kohäreszenz, Reibung, Absorption, Wärmekapazität, Verdunstungsfähigkeit, auch über die sog. „maximale Wasserkapazität“ usw. In fast allen diesen Untersuchungen fehlt aber die genauere Beziehung auf die Kräfte, welche für die Erscheinungen verantwortlich zu machen sind, ganz besonders dann, wenn es sich um die Frage der Wasserbindung handelt. Es kann dies den Fachgenossen im Gebiete der Torfkunde gar nicht zum Vorwurf gemacht werden. Denn die für diese Fragen zuständige Wissenschaft, die Kapillar- und Kolloidchemie, ist bekanntlich noch selbst sehr jung.

Nun meint aber der Verfasser, daß wir erst die Kräfte, welche die Wasserbindung im Torfe besorgen, genau kennen lernen müssen, ehe wir imstande sein können, die billigsten Mittel zu ihrer Ueberwindung ausfindig zu machen. So lange wir diese Kräfte nicht charakterisieren und messen können, so lange wird es ein Glücksspiel oder aber ein mühsames, grob empirisches Ausprobieren bleiben, den billigsten Weg zu ihrer Ueberwindung zu finden. Wissen wir aber umgekehrt, welche Kräfte und zu welchem Betrage diese für das Wasserbindungsvermögen verantwortlich sind, so kann man mit Sicherheit auch Anregungen zu neuen Maßnahmen erwarten, sie zu beeinflussen, und natürlich können unter diesen neuen Maßnahmen auch billigere sein. Bisher sind wohl ohne Ausnahme alle Verfahren zur künstlichen Torfentwässerung empirisch gefunden worden. Eine nähere wissenschaftliche Kenntnis der Wasserbindung im Torfe würde uns aber ermöglichen, auf deduktivem, systematischen Wege auch an die wirtschaftliche Frage der künstlichen Torfentwässerung heranzugehen, und diese Frage gewiß nicht auf einmal, vielleicht aber doch Schritt für Schritt einer brauchbaren Lösung entgegen zu führen.

Die im Folgenden zu publizierenden Abhandlungen sollen wissenschaftliche, nicht wirtschaftliche Beiträge in dieser Richtung darstellen. Es wird also durchaus nicht beabsichtigt, hier ein „neues“ oder gar „ein auf wissenschaftlichen Grundsätzen beruhendes Ver-

fahren“ der Torfentwässerung vorzuschlagen. Das Forschungsgebiet allein über die Frage der Wasserbindung im Torf ist ungeheuer groß und der Verfasser weiß genau, daß seine (und seiner Mitarbeiter) Beiträge nur Einzelschritte im angegebenen Sinne sein können. Die unmittelbar folgende Mitteilung behandelt die Frage nach der Wasserbindung im Torfe zunächst von theoretischem oder „mathetischem“ Gesichtspunkt aus. Die darauf zu veröffentlichenden Arbeiten, für die ein umfangreiches Material schon vorliegt, werden dagegen vorwiegend experimenteller Art sein. Wenn in diesen Arbeiten, besonders auch in der ersten, gelegentlich Erörterungen vorkommen, die dem speziellen Kolloidchemiker geläufig sind, so möge dies mit dem Umstand entschuldigt werden, daß diese Ausführungen auch an die Fachgenossen aus der Technik gerichtet sind.

2. Die verschiedenen Arten der Wasserbindung im Torf. Der allgemeine Aufbau des Torfes aus mikroskopisch strukturierten pflanzlichen Bestandteilen von variierendem Verkohlungsgrade und mikroskopisch strukturlosen aus den ersteren abstammenden Bestandteilen von meist höherem Kohlenstoffgehalt wird hier als bekannt vorausgesetzt. Sehen wir ab von den zahlreichen Einzelunterschieden, wie sie bei Hoch- und Niedertorf, jungem und altem Torf usw. bestehen, so können wir in bezug auf die verschiedenartige Bindung des Wassers im Torf allgemein folgende Bindungsarten unterscheiden:

a) Okklusionswasser. Unter diesem Namen soll das Wasser verstanden werden, das sich in nicht kapillaren, sondern größeren Hohlräumen im Torf befindet. Es sind dies also Hohlräume von etwa 1 Millimeter und mehr im Querschnitt. Sie können zufällig oder durch Ausfüllen von Gasblasen usw. entstanden sein oder aber dadurch gebildet werden, daß sich einzelne Fasern durch Nebeneinanderlegen, Verfilzen oder Verkitten zu Wänden ausbilden, die größere Wasservolumina so wie ein dichtgeflechtes Gewebe zu tragen vermögen. Die bekanntesten Beispiele solcher Gebilde sind der natürliche Badeschwamm und der künstliche Gummischwamm. In ihnen ist nur ein kleiner Teil Wasser „kapillar“ festgehalten. Vielmehr handelt es sich um Räume von meist viel größerem Durchmesser, die miteinander in Verbindung stehen. In diesen Hohlräumen wird das Wasser beim Gummischwamm durch notorisch wasserundurchlässige, massive Wände,

beim Badeschwamm dagegen durch kapillar durchbohrte Wände zurückgehalten, die ähnlich wasserhaltend sind wie etwa ein gegen Wasser dichtes, gegen Luft aber poröses Gewebe. Neben der eben beschriebenen „offenen“ Schwammstruktur treten beim Torf auch „geschlossene“ Wabenstrukturen auf, in denen ursprünglich vorhandene Kommunikationswege nachträglich durch Verfilzen oder Verkitten unterbrochen werden.

Diese zwei verschiedenen Strukturformen, die offene Schwammstruktur und die geschlossene Wabenstruktur, unterscheiden sich sehr wesentlich in bezug auf die Bindungsfestigkeit der in ihnen eingeschlossenen Wassermengen, worauf weiter unten Abschnitt 3 näher eingegangen werden wird. Dementsprechend sollen auch begrifflich „Schwammwasser“ und „Wabenwasser“ voneinander getrennt, dagegen beide Bindungsformen unter der Bezeichnung „Okklusionswasser“ zusammengefaßt werden.

b) Kapillarwasser. Kapillar gebundenes Wasser findet sich in den engeren konkaven wie konvexen Hohlräumen aller Art, z. B. in und an zylindrischen Pflanzenresten, innerhalb offener Zellen, besonders aber auch zwischen den einzelnen nebeneinander liegenden Strukturbestandteilen des Torfes. Die Rolle solchen Kapillarwassers wird gelegentlich z. B. von Hausding [Handbuch der Torfgewinnung, 5. Aufl. (1921), 97] für unwesentlich gehalten, da „röhrenförmige Wasserbehälter“ in größerer Zahl im Torfe gar nicht vorhanden wären. Letzteres mag richtig sein, der Autor berücksichtigt jedoch nicht den Umstand, daß neben diesen konvexen Kapillarräumen erheblich viel mehr konkave im Torf vorhanden sind, die dadurch gebildet werden, daß sich beliebige, auch massive Strukturbestandteile genügend nahe nebeneinander lagern. Nicht das innerhalb der Fasern, sondern das zwischen ihnen von ihren Außenwänden festgehaltene Wasser macht vermutlich die Hauptmenge des Kapillarwassers aus. In analoger Weise beruht z. B. das Aufsaugen von Wasser durch Filtrierpapier nicht etwa auf seinem Fortleiten innerhalb der Papierfasern, sondern in erster Linie auf der kapillaren Wirkung der außerhalb der Fasern gelegenen durch die Fasern als Wände gebildeten Hohlräume.

c) Kolloid gebundenes Wasser. Der Torf enthält eine ganze Anzahl verschiedener Stoffe in sog. kolloidem Zustand und mit kolloider Wasserbindung. Es sind vorwiegend

Gele³⁾, d. h. kolloide Massen, die trotz großen Wassergehaltes viele typische Eigenschaften fester Körper beibehalten haben. Man denke zur besseren Veranschaulichung z. B. an eine nur dreiprozentige Gelatinegallerte — ein Gelatinegel — das trotz des enormen Wassergehaltes von 97 Proz. seine Form auch beim Herausnehmen aus dem Gefäß beibehält (Formbeständigkeit), sich mit dem Messer in Stücke schneiden läßt (Formwiderstand), bei gelinder Biegung wieder zurückschnellt (Formelastizität) usw. Neben diesen Eigenschaften ist für Gele insbesondere die Erscheinung der Quellbarkeit charakteristisch. Ein luftgetrocknetes Stück Gelatinegel nimmt z. B. das neunfache seines Gewichts Wasser unter entsprechender Volumvergrößerung auf und hält dieses kolloid gebundene oder „Quellungswasser“ mit außerordentlicher Kraft fest.

Von solchen Gelen mit allen genannten typischen Eigenschaften befinden sich im Torf insbesondere Zellulosegele (die noch nicht oder nur teilweise verkohlten Membranen der Pflanzenreste), Humusgele⁴⁾ und Huminsäuregele, d. h. Gele von sehr kohlenstoffreichen, größtenteils chemisch noch nicht definierbarer Zusammensetzung mit und ohne Säurecharakter. Ferner können vermutlich auch Eiweiß, Pektin-, Lignin- u. a. Gele auftreten, alle ebenfalls dadurch charakterisiert, daß sie trotz großen Wassergehaltes sich äußerlich mehr oder weniger wie feste Körper verhalten. Das Auftreten von Solen, d. h. tropfbar flüssigen kolloiden Lösungen z. B. von Huminsäuren im unbehandelten Torf, ist vielleicht nicht ausgeschlossen, spielt jedoch für das technische Problem der Entwässerung sehr wahrscheinlich keine wesentliche Rolle.

Die Humus- und Huminsäuregele durchsetzen bekanntlich die gesamte Torfsubstanz, indem sie in mehr oder weniger strukturierter Form z. B. als verkohlte Membranen oder aber formlos als Zwischensubstanz oder als Inhalt der Fasern auftreten. Es kann auch der Fall eintreten, daß diese oder auch die andern erwähnten Gele sich innerhalb intakter Zellen mit Membranen befinden, die auf osmoti-

schem Wege Wasser einzuschließen vermögen, wie im folgenden Abschnitt näher erörtert wird. Eine solche doppelte Art der Wasserbindung, die bei lebenden Zellen wohl die Regel ist, wird im Torf freilich zu den Ausnahmefällen gehören, da die osmotischen Eigenschaften bei Membranen beim Absterben der Zellen ebenfalls zu verschwinden pflegen.

d) Osmotisch gebundenes Wasser. Finden sich im Torf noch intakte Pflanzenzellen, so kann bei genügendem Erhaltungszustande der Zellmembranen und bei Anwesenheit von Salzen, organischen Säuren usw. innerhalb der Zelle auf osmotischem Wege Wasser festgehalten werden.

e) Chemisch gebundenes (Hydrat-) Wasser. Schließlich kann ein Anteil des Wassers auch chemisch gebunden sein, derart, wie wir es z. B. bei der Bindung von Kristallwasser in Kupfersulfat kennen, oder wie wir dies z. B. für Zellulose in bestimmten Zuständen (Hydrozellulose) annehmen.

3. Ueber die Festigkeit der verschiedenen Bindungsarten des Wassers im Torf und über die Möglichkeiten, diese Bindung zu lockern. Okklusions-, Kapillar-, osmotisch und chemisch gebundenes Wasser. Die Bindung der vorangehend unterschiedenen Arten von Wasser im Torf ist von sehr verschiedener Festigkeit und bedarf sehr verschiedenartiger Mittel zu ihrer Lockerung.

Das am lockersten gebundene Wasser ist offenbar das Okklusionswasser, insbesondere das bei offener Struktur auftretende Schwammwasser. Dieses fließt schon bei leichtem, z. B. Handdruck, ab. Wie bekannt, tritt diese Form der Wasserbindung nur bei jungem Torf auf und spielt eine um so kleinere Rolle, je älter und kohlenstoffreicher das Material wird. Bei der Verdunstung verhält es sich praktisch so wie Wasser mit völlig freier Oberfläche. — Schwieriger ist das in geschlossenen Strukturen auftretende Wabenwasser zu entfernen. Um aus einem allseitig geschlossenen Hohlraum hinauszugelangen, muß derartig gebundenes Wasser die Hohlraumwände durchbrechen. Man wird also erheblich höhere Drucke anwenden müssen, gleichzeitig aber darauf achten müssen, daß dieser Druck in einer oder doch nur in wenigen Richtungen ausgeübt wird. Bei allseitigem Druck würden die Wabenwände nicht zerreißen und es würde ebensowenig ein Auspressen stattfinden wie

³⁾ Auf die Grundbegriffe der Kolloidchemie kann hier nicht eingegangen werden.

⁴⁾ Es muß nach Ansicht des Verfassers scharf zwischen „Humusstoffen“ im Allgemeinen und „Huminsäuren“ im Besonderen unterschieden werden, da letztere nur einen gewissen, mitunter wahrscheinlich sogar sehr kleinen Teil der Humussubstanzen ausmachen, neben dem noch andere kohlenstoffreiche Anteile ohne Säurecharakter auftreten.

etwa bei einem Tiefseefisch, der unter einer Wassersäule von acht Kilometer Höhe lebt.

Eine erhebliche Lockerung des Okklusionswassers, besonders aber des Wabenwassers findet statt bei Zerstörung der größeren Torfstruktur, wie sie z. B. bei der Herstellung des „Maschinentorfs“, des Streich-, Knet-, Spritztorfes usw. stattfindet. Das Gemeinsame dieser Verfahren besteht bekanntlich in einer Zerkleinerung des Torfs, zuweilen in Gegenwart überschüssiger Wassermengen. Ein Teil — nach der Meinung des Verfassers indessen nur ein Teil — dieser Behandlung besteht zweifellos in dem Öffnen von übermikroskopischen Hohlräumen und in dem Freilegen des besonders in Nebenräumen eingeschlossenen Okklusionswassers. Im selben Sinne wirkt auch Zermahlen des Torfes mit nicht oder schlecht wasseraufnehmenden Zusatzmaterialien, wie Schlacke, Koks usw.⁵⁾ oder aber auch mit bereits scharf getrocknetem Torf [Verfahren der „Naßpreßgesellschaft, Wiesbaden“ bzw. „Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung, Uerdingen⁶⁾], welch letzterer ebenfalls nur sehr träge und unvollkommen wieder Wasser aufnimmt. Auch beim Gefrieren des Torfs werden durch die Volumvermehrung des Eises solche Hohlräume gesprengt und das Wasser wird freigelegt⁷⁾.

Das Kapillarwasser sitzt schon fester im Torf, namentlich in dem nicht zerkleinerten unbehandelten Rohmaterial. Auch hier muß zwischen offenen und geschlossenen Kapillaren unterschieden werden, wobei die letzteren also „Waben“ von kapillaren Dimensionen entsprechen würden. Die oben erwähnten kapillaren Räume zwischen den einzelnen Strukturbestandteilen des Torfes werden in der Mehrzahl zu den offenen Kapillaren gehören. Andererseits werden sich noch erhaltene zylindrische hohle Pflanzenteile mehr wie geschlossene Kapillaren verhalten.

In offenen Kapillaren besteht nun theoretisch und gelegentlich auch experimentell nachweisbar eine festere Wasserbindung als in nicht kapillaren Räumen. Diese festere Bindung äußert sich in einer gewissen Dampfdruckerniedrigung des Wassers, der zufolge z. B. die Verdunstung langsamer erfolgt als bei nicht kapillaren

Wasseroberflächen. Immerhin sind diese Änderungen meist nicht sehr groß und spielen erst dann eine merkliche Rolle, wenn es sich um die Entfernung der letzten gebundenen Wassermengen handelt⁸⁾. Diese bleiben bekanntlich als Schichten minimaler Dicke auf großen und besonders stark gekrümmten Oberflächen hartnäckig sitzen. Handelt es sich indessen um die Entfernung der ersten Wassermengen aus einem so wasserreichen System wie dem Torf, so würde das in den offenen Kapillaren sitzende Wasser ebenso leicht entfernbar sein wie etwa aus Sand oder aus einem mit Wasser angerührten Brei von Asbestfasern.

Bei geschlossenen Kapillaren ist eine Entfernung ihres kapillar gebundenen Inhalts nur möglich durch Öffnen der Kapillaren. Zu diesem Zwecke brauchen indessen nicht, wie z. B. Hausding (loc. cit. 97) zu meinen scheint, die Kapillaren völlig zerrissen werden. Es genügt, sie an einer einzigen Stelle zu öffnen, z. B. nur quer durchzuschneiden, um ihren Inhalt zugänglich zu machen.

Um Kapillarwasser mechanisch auspressen zu können, bedarf es sehr hoher Drucke, die man sich vergegenwärtigen kann, wenn man an die Festigkeit der Wasserbindung in einem reinem Kapillarsystem, wie z. B. in feuchtem Sand, denkt. Auch die Tatsache, daß Wasser durch kapillare Bindung meßbare Dampfdruckerniedrigungen zeigen kann, die den osmotischen Drucken verdünnter Salzlösungen entsprechen, ist ein Hinweis auf die merklich größere Festigkeit der Bindung des Kapillarwassers gegenüber dem Okklusionswasser. Während also eine Entfernung des Kapillarwassers durch Auspressen schwierig ist und einen großen Kraftverbrauch erfordert, gibt es immerhin noch andere Möglichkeiten, kapillar gebundenes Wasser zu lockern.

Die Möglichkeit der Umwandlung von geschlossenen Kapillaren in offene durch Zerschneiden, allgemein durch Zerkleinern, wurde bereits erörtert. In gleichem Sinne wirkt auch die „künstliche Einführung offener Kapillaren“, z. B. durch Mischen des Torfes mit notorisch saugfähigen Moosfasern, wie dies im Patent 316 031 vom 19. 11. 1913 (Goldberg und

⁵⁾ Siehe z. B. Pat. 15172 vom 9. 2. 1881, R. Föschel, Halle.

⁶⁾ Ueber diese auch „Madruckverfahren“ genannte Entwässerungsmethode vgl. H. Caro, Die Naturwissenschaften 1921, Heft 21.

⁷⁾ Siehe z. B. das Verfahren von Alexander-son, Stockholm, D. R. P. 217118 vom 30. 4. 1907.

⁸⁾ Daß solche kapillare Beeinflussungen von Flüssigkeitskonstanten unter Umständen aber auch ganz erhebliche Werte erreichen können, zeigen die theoretisch wie praktisch überaus interessanten Untersuchungen von F. W. Parker (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1011, 1921). Dieser Autor fand Gefrierpunktserniedrigungen von mehreren Graden bei Pulvern wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Kieselsäure, Ton usw. mit kleinen Gehalten an Wasser wie an organischen Flüssigkeiten.

Nitsche) vorgeschlagen wird. Weitgehendes Zerkleinern, insbesondere aber Schlämmen des Torfs mit überschüssigem Wasser wirkt aber noch in einem anderen Sinne auf die in ihm vorhandene Kapillarstruktur. Letztere Prozedur, die zunächst in einem möglichst weitgehenden Loslösen der einzelnen Fasern voneinander besteht⁹⁾, zerstört nämlich auch die in Abschnitt 3 erwähnten äußeren (konkaven) Kapillarräume zwischen den Torfbestandteilen. Durch die Loslösung und Entfernung der einzelnen Strukturbestandteile voneinander könnte also eine Verringerung des Kapillarraumes eintreten, indem besonders die kapillaren Winkelräume zerstört werden. Äußerlich würde sich eine derartige Veränderung in einer dichteren Lagerung des Torfes auch unter Wasser, m. a. W. in einer geringeren Räumigkeit des Materials zeigen. Es ist richtig, daß durch das Zerkleinern auch umgekehrt neue Oberflächen und Hohlräume geschaffen werden, deren Summe theoretisch gelegentlich auch größer sein könnte als beim unzerkleinerten Material. Zeigt aber zerkleinerter Torf unter Wasser eine geringere Räumigkeit als vor der Zerkleinerung, so ist dies ein Hinweis auf eine tatsächliche Verminderung des kapillaren (und größeren) Hohlraumvolums. (Hierauf wird in einer späteren Mitteilung ausführlicher eingegangen werden.)

Zerkleinern und Schlämmen des Torfes hat aber noch folgenden wichtigen Einfluß auf sein Kapillarwasser. Wird ein Teil der Kapillaren eines unzerkleinerten Torfbodens, z. B. die der Oberflächenschicht, durch Verdunsten entleert, so findet zwar Schrumpfung und starke Verhärtung der Oberflächenschichten statt, indessen setzt sich der Vorgang nicht oder nur langsam ins Innere fort. Bekanntlich darf man z. B. gestochenen Torf anfangs nur sehr langsam trocknen, um eine solche Oberflächenverhärtung mit Ribildung, Zerkrümelung usw. zu vermeiden. Obgleich gewiß nicht nur Kapillarräume und Kapillarwasser für diese Erscheinung verantwortlich zu machen sind (siehe später Abschnitt 4), so beteiligen sich diese Faktoren insofern daran, als ein unzerkleinertes Torfstück in großer Annäherung die Eigenschaften eines starren Kapillarsystems mit begrenzter Formelastizität zeigt. Werden in

einem solchen Kapillarsystem die Kapillarräume in der Oberflächenschicht entleert und wird die Schicht infolgedessen kontrahiert, so wird sie an einem bestimmten Entwässerungspunkt in sich zerreißen und sich von den Unterschichten teilweise ablösen. Gleichzeitig wird aber ein Teil offener Kapillaren durch diese oberflächlichen Schrumpfungsvorgänge in geschlossene verwandelt, die weitere Verdunstung aber damit gleichsam selbsttätig gehemmt¹⁰⁾. Durch Zerkleinern und Schlämmen wird hingegen das starre Kapillarsystem des Rohtorfs in ein bewegliches Kapillarsystem umgewandelt. Verdunstet in einem solchen das Kapillarwasser in den Oberflächenschichten, so kann sofort Wasser aus den tieferen Schichten nachrücken. Die Oberflächenkapillaren werden sich daher niemals völlig schließen, so lange noch Kapillarwasser überhaupt in der ganzen Masse vorhanden ist. Denn bei jeder teilweisen Entleerung, d. h. Lufterfüllung der Kapillaren, wird sofort Wasser aus dem Innern nachgezogen werden, und zwar um so energischer, je dichter die Teilchen in der Oberfläche durch das Eintrocknen aneinander gerückt worden sind, da die Intensität der Kapillarkräfte ja mit der Annäherung der Wände schnell zunimmt. Die Bildung von übermäßig trockenen Oberflächenschichten, Zerreißen und Abreißen derselben, ferner aber auch Krümelbildung usw. ist bei einem beweglichen Kapillarsystem nicht möglich oder doch nur bei extrem schneller Austrocknung und in den letzten Stadien der Entwässerung. In einem beweglichen Kapillarsystem wird weiter mit zunehmender Trocknung selbsttätig und dauernd eine möglichst dichte Lagerung der Kapillarwände, d. h. der festen Torfbestandteile, herbeigeführt. Denn ebenso wie Wasser in unbeweglichen Kapillarräumen um so höher hinaufgezogen wird, je enger diese sind, ebenso werden umgekehrt bewegliche Kapillarwände um so stärker aneinander gepreßt werden, je dünner die zwischen ihnen befindliche Wasserschicht ist. Bewegliche Teilchen werden ferner bei ungleicher Dicke der umgebenden kapillaren Wasserschicht Bewegungen ausführen so lange, bis sie die gleichmäßigste und dabei engste Lage eingenommen haben. Diese Erscheinung der „kapillaren Selbstordnung“ beweglicher Teilchen innerhalb einer zusammenhängenden kapillaren Flüssigkeit

⁹⁾ Daß durch Schlämmen auch sonstige Aenderungen wie vollständigere Verquellung der quellbaren Bestandteile, Auflösung und Entfernung von Gelen usw. hervorgebracht werden können, sei an dieser Stelle nur angedeutet.

¹⁰⁾ Das oben zitierte Verfahren der Zumischung von notorisch offenen kapillarisierenden Fasern wirkt diesem Abschließen in den Oberflächenschichten entgegen.

sigkeitsschicht führt also zu ganz besonders großer räumlicher Dichte und damit zu besonders geringem Wassergehalt des betreffenden Systems.

In dieser Umwandlung des starren Kapillarsystems des natürlichen Rohtorfs in ein bewegliches Kapillarsystem beruht die wissenschaftliche Erklärung jenes „eigentümlichen natürlichen Bestrebens breiartiger, feinverteilter zelliger oder faseriger Massen, sich bei der Verdunstung des Wassers in ihren kleinen Teilchen dicht aneinander zu legen und in demselben Maße, wie das Wasser verdunstet, sich auf einen kleineren Raum zusammenziehen, d. h. zu schwinden oder zu schrumpfen, und sich zu verdichten usw. (A. Hausding, loc. cit. 98). In dieser Umwandlung liegen ferner die wirtschaftlichen Vorteile wenigstens zu einem großen Teil begründet, welche allgemein die Verfahren der „Maschinentorfengewinnung“ gegenüber dem „Stichtorfverfahren“ auszeichnen, insofern als bei ersteren Verfahren die möglichst weitgehende Zerkleinerung und „Mischung“ auch wirklich durchgeführt wird. Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion über die Unterschiede von Stichtorf und Maschinentorf bei A. Hausding, loc. cit. 275 ff.

Theoretisch besteht eine weitere Möglichkeit der Lockerung des Kapillarwassers darin, daß man den Torf mit Zusätzen behandelt, welche die Oberflächenspannung des Wassers verringern. In der Tat schützt z. B. Patent 306957 vom 21. 5. 1916 (H. Bechhold und R. Schmick) eine solche Art der Torfentwässerung, indem z. B. Torf mit einer in Wasser nicht löslichen Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung behandelt und das Wasser hierdurch „verdrängt“ wird. Man könnte hier an weniger drastische Maßnahmen denken, z. B. an ein Tränken des Torfs mit Sulfitablauge, die, wie der Verfasser aus anderen Versuchen weiß, oberflächenspannungserniedrigend wirkt. Sehr verdünnte Lösungen setzen bereits merklich die Oberflächenspannung herab und würden damit den kapillar gebundenen Wasseranteil lockern. Auch Temperaturerhöhung erniedrigt bekanntlich die Oberflächenspannung (und die Viskosität) und würde gleichfalls lockernd wirken. Erinnt sei nochmals daran, daß hier die wirtschaftliche Seite nicht in Betracht gezogen wird, und ebenso die Frage noch nicht entschieden werden kann, ein wie großer Anteil des Torfwassers Kapillarwasser ist.

Kapillarwasser kann schließlich auch mittelst elektrischer Endosmose entfernt werden,

wobei Geschwindigkeit und Ausmaß dieser Entwässerung ebenfalls vorwiegend von Oberflächenspannungsverhältnissen bestimmt werden. Letztere können ebenfalls durch Zusätze, z. B. Säuren und Alkalien, variiert werden. Bekanntlich hat die Graf Schwerin-Gesellschaft diese Möglichkeit der Entfernung von Kapillarwasser eingehend bearbeitet. Schon hier sei erwähnt, daß hauptsächlich Kapillarwasser, nur in beschränktem Maße aber z. B. Kolloidwasser in nennenswerter Menge auf elektroosmotischem Wege entfernt werden kann.

Ueber die Bindung des Kolloidwassers wird in Abschnitt 4 ausführlich abgehandelt werden. Außerhalb der oben gegebenen Reihe seien hier die weniger wichtigen zwei Bindungsarten des osmotisch und des chemisch gebundenen Wassers zunächst besprochen.

Sind tatsächlich intakte Zellen mit osmotisch arbeitenden Membranen im Torf vorhanden, so wird das von ihnen gebundene Wasser mit außerordentlicher Kraft festgehalten. Eine Normallösung übt bekanntlich einen osmotischen Druck von über 20 Atm. aus. Kräfte von derselben Größenordnung müßte man also auch anwenden, um aus osmotisch arbeitenden Zellen Wasser abzupressen. Freilich werden die Konzentrationen molekular gelöster Stoffe in solchen Zellen meist kleiner sein. — Aufheben kann man die osmotische Tätigkeit durch chemische oder mechanische Zerstörung der Zellen bzw. ihrer Membranen. Mechanisch würde dies nur durch sehr weitgehendes Zermahlen, z. B. bei Benutzung einer der neueren „Kolloidmühlen“, gelingen. Dagegen erlischt die osmotische Wirksamkeit von Zellmembranen sehr leicht durch chemische Einwirkungen aller Art. Letztere haben aber bereits in gewöhnlichem Torfe meist in so weitgehendem Maße stattgefunden, daß osmotisch wirkende Zellen und damit osmotisch gebundenes Wasser nur in Ausnahmefällen auftreten werden. Denn wie vielfach gefunden wurde, verlieren pflanzliche (und tierische) Zellen ihre osmotischen Fähigkeiten einfach schon beim Absterben.

Chemisch gebundenes Wasser ist je nach dem individuellen chemischen Stoff, mit dem es vereinigt ist, sehr verschieden fest gebunden. Während manche Salze ihr Hydratwasser schon beim Liegen an der Luft leicht abgeben, werden andere erst bei hohen Temperaturen völlig entwässert. Da nun im Torf chemische Individuen mit bestimmten chemisch gebundenen Wassermengen bisher nicht oder nur in verschwindender Menge gefunden worden sind, scheint eine

weitere Erörterung dieser Bindungsart vorläufig zwecklos. Denn das gelegentlich als chemisch gebunden aufgefaßte Quellungswasser in Gelen soll hier wie sonst von dem in stöchiometrischen Verhältnissen gebundenen Hydratwasser scharf unterschieden und als „Kolloidwasser“ einer besonderen Betrachtung unterzogen werden.

4. Fortsetzung: Kolloidwasser. Von besonderer Wichtigkeit erscheint eine nähere Erörterung über die Festigkeit der Bindung des Wassers in den kolloiden Bestandteilen des Torfs, also besonders in den Humusgelen. Die Wichtigkeit gerade dieser Bindungsart beruht nicht nur darauf, daß nach der Meinung vieler Fachgenossen und auch des Verfassers der quantitativ größte Anteil des Torfwassers sich in diesem Zustande befindet (siehe Abschnitt 5). Es kommt vielmehr hier noch besonders in Betracht, daß entsprechend der Jugend der wissenschaftlichen Kolloidchemie die Wasserbindung in solchen Gelen noch wenig und besonders noch Wenigen näher bekannt ist.

Kolloid gebundenes oder Gelwasser wird außerordentlich fest, ja mit Kräften festgehalten, die fast von derselben Größenordnung sind wie die osmotischen Kräfte. Dies zeigen schon einfache Handversuche z. B. mit einem Stück zehnprozentiger Gelatinegallerte. Man kann wohl mit der Hand und mit den üblichen Handpressen die Gallerte selbst zerdrücken oder durch ein Sieb hindurchpressen. Dagegen gelingt es hierbei nicht, eine Trennung zwischen fester, wasserarmer Gelatine und ihrem kolloid-gebundenen Gelwasser herbeizuführen. Der hindurchgepreßte Anteil hat meist dieselbe Zusammensetzung wie der Preßrückstand. Noch deutlicher wird die außerordentliche Kraft der Wasserbindung in Gelen bei Betrachtung des umgekehrten Vorganges, nicht der Wasserabgabe, sondern der Wasseraufnahme trockner Gele, nämlich der Quellung. Es ist bekannt, daß quellende Erbsen in einem Eisentopf einen mit vielen Kilogramm belasteten Deckel zu heben vermögen oder daß sie in einen Tierschädel eingefüllt, diesen beim Quellen sprengen können. Daß auch z. B. Zellulosegele Wasser mit entsprechender Heftigkeit kolloid anziehen können, zeigt das Verfahren der alten Ägypter, Steine mit trockenen Holzstämmen zu sprengen, die durch Aufgießen von warmem Wasser zur Quellung gebracht werden. Um Zahlen zu nennen, sei angeführt, daß z. B. zum Auspressen des Wassers von 330 bis auf 35 Volumproz. aus einer Meeresalge J. Reinke einen Druck von über 20 Atm. brauchte, doppelt so hohe

Drucke aber, um auf 16 Volumproz. zu gelangen. Allgemein ist ferner bekannt, daß bei allen möglichen Gelen und Gelgemischen pflanzlichen Ursprungs, z. B. bei Rübenschnitzeln, Kartoffelschnitzeln, bei Holzmasse usw., falls diese Materialien in rohen unbehandeltem Zustande benutzt werden, die Möglichkeit mechanischen Auspressens praktisch aufhört bei Wassergehalten von etwa 70 Proz. Dasselbe gilt für Torf, über dessen Entwässerung durch mechanische Pressung z. B. Hausding (loc. cit. 111) folgendes sagt: „Zu beachten ist dabei vor allem, daß dem Rohrtorf mit gewöhnlich 90 v. H. Wassergehalt unter fortgesetztem und noch ohne Schwierigkeiten ausführbaren Druck von mehreren Atmosphären wohl in verhältnismäßig kurzer Zeit so viel Wasser ausgepreßt werden kann, daß sein Wassergehalt auf 80 v. H. vermindert wird, daß aber die weitere Entwässerung nicht mit der Steigerung des Preßdruckes oder der Preßzeit gleichen Schritt hält, sondern je mehr der Wassergehalt durch Pressen auf 70 v. H. und darunter herabgeht, verhältnismäßig geringer wird und schließlich bei einer Wasserverminderung auf 65 — 60 v. H. selbst bei 100 Atm. Druck und darüber kaum mehr in Betracht kommt, ja wegen der gallertartigen oder teigigen Natur des Torfes bei dieser erreichten Stufe des Feuchtigkeitsgehaltes selbst bei noch so starker Pressung völlig versagt.“ Diese feste Bindung großer Wassermengen ist in erster Linie auf kolloide und eventuell noch auf kapillare Bindung zurückzuführen.

Ein anderer Hinweis auf die enorme Fähigkeit der Wasserbindung kolloider Gele liegt in der schon berührten Tatsache, daß außerordentlich kleine Mengen kolloider Trockensubstanz mit großen Wassermengen Gallerten ergeben, die in vieler Hinsicht die Eigenschaften fester Körper haben. Weniger als ein Prozent Agar, ebenfalls ein pflanzliches Gel, ergibt eine formbeständige, schneidbare Gallerte. Aber auch für Huminsäure ist eine ähnliche oder noch größere Wasserbindungsfähigkeit nachgewiesen worden. Der Gallertbildung entspricht in noch verdünnteren Systemen bekanntlich eine Erhöhung der Viskosität der flüssigen kolloiden Systeme; je stärker ein Kolloid gelatinisiert, um so höher ist (in erster Annäherung) die Viskosität seiner verdünnten Lösung. S. Odén und Assarson¹¹⁾ haben nun aber gezeigt, daß eine 3,78 prozentige Huminsäure-

¹¹⁾ S. Odén u. Assarson, Kolloidchem. Beih. 11, 195 (1919).

suspension einen Viskositätswert von 8,86 hat gegenüber einem Wert von etwa 2,96 einer dreiprozentigen Gelatinelösung. Das Wasserbindungsvermögen der Huminsäure ist also in diesen Konzentrationen, gemessen durch die Viskosität, noch größer als das der Gelatine. Freilich sei gleichzeitig hervorgehoben, daß das Verhalten der aus dem Torf hergestellten bzw. herausgelösten Huminsäure-Sole hier wie auch in anderen Punkten durchaus nicht maßgebend zu sein braucht für das kolloidchemische Verhalten der nativen Humusgele (s. a. w. u.).

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, welche Mittel zunächst einmal theoretisch vorhanden sind, um die Bindung des Kolloidwassers zu lockern oder möglichst aufzuheben. Die allgemeine Kolloidchemie lehrt, daß zwei allgemeine, einander entgegengesetzte Wege vorhanden sind, die kolloide Wasserbindung aufzuheben. Bekanntlich faßt man kolloide Systeme als mittlere Zustandsformen innerhalb der dispersen Systeme oder „Zerteilungen“ auf. Kolloide Systeme stehen zwischen groben Zerteilungen, also z. B. mikroskopischer Suspensionen oder typischen Kapillarsystemen einerseits und zwischen molekularen z. B. flüssigen oder auch festen Lösungen andererseits. Bei einem mittleren Zerteilungsgrade zwischen diesen beiden Extremen treten die typischen Kolloiderscheinungen, wie z. B. auch die extreme Wasserbindung, die Gallertbildung usw. auf. Weiterhin folgt aber aus diesem allgemeinen Schema, daß man typische Kolloiderscheinungen wie eben z. B. die Gallertbildung grundsätzlich dadurch vernichten kann, daß man die kolloiden Systeme entweder in den grobdispersen Zustand, oder aber umgekehrt in den molekulardispersen Zustand überführt. Den ersten Vorgang nennt man Koagulation, den zweiten Dissolution¹²⁾. Eng verwandt mit der Dissolution, aber noch im kolloiden Gebiete verlaufend, ist die Umwandlung einer Gallerte in ein tropfbar flüssiges Sol (kolloide Auflösung, Peptisation). Eine besonders interessante Möglichkeit ist schließlich auch die, daß ein Gel oder Gelgemisch, wie wir es im Torf vor uns haben, gleichzeitig mit koagulierenden und dissolvierenden Methoden behandelt wird, so daß ein Teil der Gele durch Auflösung in den molekularen Zustand, ein anderer

Teil durch Koagulation seiner kolloiden Eigenschaften, besonders aber seiner kolloiden Wasserbindefähigkeit beraubt wird. Eine vierte allgemeine Möglichkeit ist die Aufhebung der kolloiden Beschaffenheit durch radikale chemische Umsetzung des Torfs. Freilich interessiert eine solche chemische Verwandlung uns nur insofern, als diese den Gelcharakter zerstört, was aber nach den vorangehenden Ausführungen nur durch Koagulation oder Dissolution möglich ist. In diesem Sinne ist die Lockerung des Kolloidwassers durch chemische Umwandlung der Gelsubstanz nur ein besonderer Fall einer der drei genannten kolloidchemischen Möglichkeiten, ausgezeichnet nur durch die besondere Art der Mittel, die den kolloiden Zustand im einen oder anderen Sinne aufheben.

Sowohl bei Koagulation als bei Dissolution und Gel-Solumwandlung werden also Gallerten zerstört. Immerhin ergibt sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen diesen zweierlei Verfahren in folgender Hinsicht: Bei der Koagulation der Gallerten bleibt die Trockensubstanz in der ursprünglichen Menge erhalten: das freigewordene Wasser enthält nichts oder nur Spuren von ihr. Bei der Dissolution wird, falls die Umwandlung vollständig ist, die Gallerte samt ihrer Trockensubstanz in tropfbar flüssige Form übergeführt und damit z. B. aus dem Torf abpreßbar gemacht. Hierbei wird offenbar ein Verlust an Trockensubstanz des Rohmaterials eintreten. Es ist eine in letzter Linie wirtschaftliche Frage, ob dieser Verlust gegenüber der Befreiung des Materials von Kolloidwasser in Frage kommt. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß die am stärksten gequollenen und daher technisch lästigsten Bestandteile auch die ärmsten an Trockensubstanz sind und daß zweitens Verfahren denkbar sind, bei denen vorwiegend nur diese dissolviert, die weniger gequollenen Bestandteile aber umgekehrt koaguliert werden. Es wird auf diese theoretisch wie technologisch besonders interessante Möglichkeit im Folgenden wiederholt eingegangen werden.

Koagulationsverfahren zur Aufhebung der kolloiden Wasserbindung im Torf lassen sich theoretisch in ziemlicher Mannigfaltigkeit ausdenken. Freilich sind die Flockungserscheinungen der Torfkolloide trotz zahlreicher Einzelangaben, namentlich auch in der älteren Literatur noch keineswegs systematisch studiert worden, und besonders nicht unter dem Gesichtspunkt der mit der Flockung eintretenden Abnahme.

¹²⁾ Näheres über den verhältnismäßig noch neuen Begriff der Dissolution findet sich in Wo. Ostwald, Kleines Praktikum d. Kolloidchemie, 3. Aufl. (1921), 142.

der Wasserbindung¹³⁾. Was die besonders wichtigen Humus- und Huminsäuresole anbelangt, so muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß aus ihrem Verhalten gegenüber Flockungsmitteln nur mit Vorsicht auf ein analoges Verhalten der Gele extrapoliert werden darf. Die Konzentration des Kolloids ist bei derartig stark hydratisierten Emulsoiden keineswegs ohne Einfluß auf die Form und besonders auf das Wasserbindungsvermögen des entstehenden Koagulats. Man findet vielfach, daß in verdünnten Solen die Entwässerung bei der Flockung erheblich weitergehen¹⁴⁾ ist als in konzentrierten. Verdünnte Eisenhydroxydsole koagulieren z. B. feinflockig, konzentrierte erstarren umgekehrt häufig zu einer Gallerte, welche die ganze anwesende Flüssigkeitsmenge zu binden imstande ist. Oder es sei daran erinnert, daß verdünntes Eiereiweiß zu einem „suspensoiden“ System beim Erhitzen gerinnt, das nur wenig visköser ist als das Dispersionsmittel, während umgekehrt konzentrierte Lösungen beim Erhitzen zu einer Gallerte erstarren. Es besteht zwar kein Zweifel darüber, daß auch im letzteren Falle eine Teilchenvergrößerung und eine Abnahme der Festigkeit der Wasserbindung gegenüber den flüssigen, noch nicht koagulierten Systemen eingetreten ist. Immerhin aber ist das freigeordnete Wasser ohne Zweifel leichter von einem sich schnell absetzenden Niederschlag als aus einer geschlossenen Masse zu entfernen, in der es immer noch dispers, wesschon zum Teil grobdispers verteilt ist¹⁴⁾. Ueber die Flockung von Gelen selbst, d. h. über die Umwandlung relativ hochdisperser Gallerten in grobe Niederschläge, liegen noch weniger systematische Untersuchungen vor, so daß auch noch aus diesem Grunde theoretische Voraussagen nur mit äußerster Vorsicht gemacht werden können. Es ist hier ein weites Feld für neue Versuche von in gleicher Weise theoretischem wie praktischem Interesse.

Koagulationen von Gelen derart, wie sie sich im Torf finden, können zunächst hervorgerufen werden durch Zusätze verschiedenster Art. Alle Elektrolyte, welche z. B. Humussole flocken, oder aber sog. unlösliche „Kolloidhumate“ ergeben, werden sehr wahrscheinlich gleichzeitig auch entwässernd wirken. Es sind dies unter Elektrolyten insbesondere Mineralsäuren (in nicht zu hohen Konzentrationen), ferner die Salze mehrwertiger Kationen, z. B.

Ca-, Hg- und Al-Salze, ferner aber auch Schwermetallsalze wie insbesondere Eisenverbindungen. Man findet einige Flockungswerte von schwach alkalischen, negativ geladenen Humussolen z. B. bei S. Odén (loc. cit.). Zu beachten ist hierbei, daß die in Torf auftretenden Humusgele bekanntlich sauer reagieren. Nach allgemeinen kolloidchemischen Erfahrungen können sich die Flockungsverhältnisse aber sehr beträchtlich ändern, je nachdem, ob man mit einem Kolloid in saurer oder alkalischer Lösung arbeitet. Auch hier sind neue Untersuchungen an den Torfgelen selbst bzw. an „natürlichen“ Humussolen¹⁵⁾, nicht an den aus ihnen mit chemischen Mitteln hergestellten Solen notwendig. Aus der Patentliteratur wäre hier z. B. das Patent 160938 vom 2. 7. 1903 der Höchster Farbwerke zu nennen, gemäß dem der zerkleinerten Torfmasse Kochsalz, Natrium oder Ferrosulfat usw., oder Schwefelsäure, Salzsäure usw. zugesetzt werden. Patent 132017 vom 21. 7. 1900 (The Wittington Peatcoal Syndicate) will Torf entwässern durch Zusatz eines Gemenges von ungelöschem Kalk, Zucker, Kalisalpeter und Ruß. Zusätze von Salzsäure, Salpetersäure und Chlor usw. bei gleichzeitiger Verwendung höherer Temperaturen werden im Patent 310111 vom 28. 8. 1917 (R. Gruhl) vorgeschlagen usw.

Außer Zusätzen können Temperaturänderungen, insbesondere z. B. Gefrieren und Erhitzen auf Gele koagulierend und damit entwässernd wirken. Das Gefrieren des Torfes ist ein wohlbekanntes Mittel zu seiner weitgehenden Entwässerung. In besonderem Maße tritt beim Gefrieren der Torfkolloide die vielfach auch an anderen Kolloiden beobachtete Erscheinung auf, daß gefrorene Gele nach dem Auftauen ihre Quellbarkeit teilweise einbüßen. Die Entwässerung ist also zu einem erheblichen Teile irreversibel. Eine weitere, hiermit zusammenhängende Eigentümlichkeit ist die starke Krümelung gefrorenen Torfes, die sehr nachteilig z. B. auf handgestochenen und luftgetrockneten Torf wirkt, weiterhin aber auch bei der maschinellen Herstellung von Preßtorf unvorteilhaft ist. Eine dritte Eigentümlichkeit beim Gefrieren der Torfgele ist die Entstehung eines Humussols beim Auftauen, einer stark gefärbten braunen filtrierbaren Flüssigkeit. Diese Erscheinung ist darum besonders interessant, weil sie darauf hinweist, daß beim Gefrieren nicht nur eine Dispersitätsvergrößerung, sondern gleichzeitig ein Vorgang eintritt, der umgekehrt

¹³⁾ Derartige Untersuchungen sind z. Zt. im Laboratorium des Verfassers im Gange.

¹⁴⁾ Durch Hitze geronnenes Eiweiß zeigt z. B. nach O. Bütschli mikroskopische Strukturen.

¹⁵⁾ Vgl. über „natürliche“ Humussole z. B. G. Fischer, Kühn. Archiv 4, 1 (1914).

eine Peptisation der Torfgele vorbereitet¹⁶⁾. Vor einer näheren kolloidchemischen Untersuchung dieser Erscheinung soll hier auf Vermutungen über die Natur dieses Vorganges verzichtet werden. Uebrigens ist die Entwässerung von Rohrtorf nach Durchfrieren und Auftauen durch Abpressen merkwürdigerweise durch Patent 217118 vom 30. 4. 1907 (Alexanderson) geschützt.

Von ganz besonderem technischem Interesse ist die zweite der genannten theoretischen Möglichkeiten, die Koagulation der Torfkolloide durch Erhitzen. Es sind namentlich in den letzten Jahren sehr ausgedehnte Versuche über eine Lockerung des Torfwassers durch „Dämpfen“ bzw. durch „Preßdämpfen“ angestellt worden, von denen die Versuche von Ekenberg, Brat und ganz besonders von A. ten Bosch hervorzuheben sind. Die hier interessierende Seite dieser Verfahren besteht in einer (kurzen) Erhitzung des Torfes z. B. auf 160° durch überspannten Dampf mit einem technisch erheblichen Erfolg in der Lockerung des Wassers, begleitet von der Abscheidung eines dunkelgefärbten Pülpwassers, das Torfbestandteile in hoher, z. T. molekularer Dispersion enthält¹⁷⁾. Da in einer der folgenden Abhandlungen sehr ausführlich auf dieses Verfahren eingegangen wird, sei hier der Hinweis genügend.

Während flüssige Sole mehr oder minder gut durch den elektrischen Strom koaguliert und damit häufig auch teilweise entwässert werden können, verhalten sich typische Gele von der Art der Gelatine (elastische Gele) diesen Einwirkungen gegenüber viel weniger zugänglich. Man kann z. B. stundenlang durch eine zehnprozentige Gelatinegallerte Strom von 110 Volt hindurchschicken, ohne außer Zersetzung an den Elektroden weitgehendere Änderungen des kolloiden Zustandes bemerken zu können. Bei den sog. unelastischen Gelen, z. B. gealterter Kieselsäure, treten schon eher die Erscheinungen der Elektroendosmose auf. Eine Lockerung des Kolloidwassers wird also durch die bekannten Verfahren der Elektrosomosegesellschaft in einem typischen Gel nur in beschränktem Maße herbeigeführt werden können. Anders liegen die Verhältnisse natürlich, wenn zu dem

Torf Zusätze, z. B. Alkalien, gegeben werden (Patent 150068 vom 25. 11. 1902, Höchster Farbwerke). Hierbei werden gleichzeitig Änderungen im Kolloidzustande der Torfgele eintreten, wenschon gerade Zusatz von Alkali der Koagulation entgegengesetzt, nämlich dissolvierend wirkt.

Letztere Erscheinung, die Dissolution, ist noch viel weniger an Torfkolloiden studiert worden als die Koagulation. Theoretisch könnte man durch Alkalibehandlung, wie erwähnt, einen beträchtlichen Teil der Humusgele peptisieren und dissolvieren und damit aus dem Gallertzustand in eine tropfbar flüssige, mithin leichter entfernbare Form überführen. Zu berücksichtigen ist dabei aber der Umstand, daß Alkali nicht nur vorhandene wasserreiche Humusgele peptisiert und dissolviert, sondern auch umgekehrt das Quellungsvermögen solcher Gele vermehren kann, die in neutralem Wasser ein relativ kleines Wasserbindungsvermögen hatten. Neben der lockernden Wirkung durch Peptisation und Dissolution kann also gleichzeitig eine im technischen Endeffekt entgegengesetzte Beeinflussung stattfinden. Die Aufgabe würde darin bestehen, solche Versuchsbedingungen in bezug auf Alkalikonzentration, Einwirkungsdauer, Temperatur usw. zu wählen, daß der dissolvierende Effekt die Vermehrung der Quellbarkeit der noch in Gelform vorhandenen Kolloide überwiegt. — Obgleich es sehr wahrscheinlich noch andere dissolvierende Zusätze außer Alkali auf Torfgele geben wird, sind z. Z. weitere solche Stoffe nicht bekannt.

Ein besonders wichtiger peptisierender und dissolvierender Faktor ist sodann Temperaturerhöhung. Es ist bekannt, daß viele Gallerten, wie Gelatine und Agar, bei Temperaturerhöhung schmelzen, d. h. tropfbar flüssig werden. Wie weit ähnliches für Torfkolloide gilt, ist z. Z. noch unbekannt. Ferner aber ist bekannt, daß Kolloide, wie Gelatine oder auch Stärke, durch längeres Erhitzen bei höheren Temperaturen Veränderungen erleiden, die sich kolloidchemisch allgemein durch eine Verringerung des Wasserbindungsvermögens äußern. Gelatine verliert bekanntlich hierbei ihr Erstarrungsvermögen, und ähnlich büßt Stärke bei langem Kochen im Autoklaven ihre Fähigkeit zur Kleisterbildung ein. Man macht in der Regel „hydrolytische Spaltungen“ oder „Depolymerisationen“ für diese Vorgänge verantwortlich, die kolloidchemisch in einer Erhöhung des Dispersitätsgrades und in einer Abnahme des Hydratationsgrades bestehen. Es liegt nahe, die

¹⁶⁾ Es sei an das entsprechende Verhalten von Gefrierfleisch beim Auftauen erinnert, eine Erscheinung, die durchaus keine oberflächliche Analogie darstellt, sondern kolloidchemisch auf das engste mit der oben beschriebenen verwandt ist.

¹⁷⁾ Auch hier sei mit Nachdruck auf das analoge Verhalten von tierischen Gelkomplexen z. B. des Fleisches hingewiesen.

Wirkung des Ekenberg-ten Bosch-Verfahrens usw. auch mit diesen Erscheinungen der Dissolution durch starkes Erhitzen in Zusammenhang zu bringen; im einzelnen wird dies in einer folgenden Abhandlung geschehen.

Eine weitere theoretische Möglichkeit, Gelwasser in Torf zu lockern, besteht in der Umwandlung von Gelen in Sole durch chemische Zusätze. Gelatinegele werden z. B. durch Zusatz konzentrierter Lösungen von Jodiden, Bromiden, Zyaniden, auch CaCl_2 , ferner Chloralhydrat, Thioharnstoff usw. verflüssigt. Solche Reaktionen an Humusgelen sind bisher nicht untersucht worden. Eine weitere Möglichkeit der Gel-Solumwandlung beruht auf intensiver mechanischer Zerkleinerung des Gels in Gegenwart von viel Dispersionsmittel. Man kann z. B. eine stark gequollene Gelatinegallerte praktisch völlig in ein Gelatinesol umwandeln, wenn man sie in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Wasser mit Quarzsand innig zerreibt und letzteren abfiltriert oder abschleudert. Bekanntlich findet bei jeder Quellung gleichzeitig auch eine gewisse Auflösung, ein Austritt des Kolloids in das Quellungsmittel statt. Diese gleichzeitige kolloide Auflösung wird um so intensiver, je größer die quellende Oberfläche ist. Während man bei einem quellenden Gelatineblock erst nach längerer Zeit den Uebertritt der Gelatine in das Wasser analytisch nachweisen kann, erhält man beim Quellen von Gelatinepulver schon nach sehr kurzer Zeit ein positives Resultat. So erscheint es möglich, daß durch feines Mahlen des Torfs ein kleiner Teil der Humusgele in Solform übergeführt wird. Tatsächlich findet man auch bei Rohrtorf, der beim Ausdrücken unter Wasser kaum eine Färbung abgibt, nach Zerreißen in der Achatschale eine deutlich braun gefärbte Flüssigkeit, die sogar teilweise durch Papierfilter geht. Neben der Möglichkeit einer Freilegung von schon vorhandenen Humussolen ist die Erklärung wahrscheinlicher, daß hier eine Gel-Solumwandlung im obigen Sinne vor sich geht. Eine derartige Verflüssigung eines Teiles der Gele erleichtert offenbar die Entfernung des kolloid gebundenen Wassers. Ja im extremen Falle kann man diesen Vorgang als ein „Wegwaschen der Gele“ definieren. Es erscheint theoretisch möglich, daß einzelne der schon erwähnten Schlamm- und Spritzverfahren der Torfaufbereitung auch in diesem Sinne wirken. Es erscheint fernerhin möglich, daß die bekannte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von

Torfformlingen durch maschinelle Vorbehandlung (s. oben S. 321) weiterhin auch darauf zurückzuführen ist, daß durch die mechanische Gelverflüssigung ein gleichmäßigeres und innigeres „Verleimen“ der Einzelfasern beim Eintrocknen ermöglicht wird.

Zum Schluß sei noch auf eine eigenartige theoretische Möglichkeit der Lockerung von kolloid gebundenem Wasser hingewiesen, die in der mechanischen Umwandlung von Kolloid-in Kapillarwasser besteht. Man denke sich eine Glaskapillare mit dem einen Ende in ein Stück wassergesättigte Gelatinegallerte hineingesteckt. Die Kapillarkräfte zwischen Glaswand und Gelatine werden dann zwar vermutlich nicht die feste Gallerte selbst in der Röhre hinaufheben (Versuche hierüber wären von großem Interesse), wohl aber wird eine Benetzung von Glaswand durch die Gallerte, d. h. eine wenn auch nur minimale Trennung von Wasser bzw. verdünnter Gelatinelösung und Gallerte, stattfinden. Es wird sich also ein zunächst minimaler Wassermeniskus oberhalb der Gelatinesäule in der Kapillare bilden. Ist aber eine solche Benetzung einmal erfolgt, so werden die Kapillarkräfte weitere Wassermengen aus der Gallerte abzuscheiden bestrebt sein, um möglichst diejenige Wassermenge frei zu machen, die der kapillaren Steighöhe in dem betreffenden Rohr entspricht. Stellt man sich nun wie beim Torf zahlreiche in wasserreiche Gele eingebettete Kapillaren vor, so werden bei Entleerung der Kapillaren z. B. durch Trocknen von außen solche Umwandlungsvorgänge von Gelwasser in Kapillarwasser sich summieren. Wie weit diese Lockerung des Gelwassers durch die selbsttätige Umwandlung in Kapillarwasser einen praktischen Effekt gibt, kann allerdings zur Zeit nicht entschieden werden.

Die gleichzeitige Kombination von koagulierenden und dissolvierenden Wirkungen, von der zu Anfang dieses Abschnitts gesprochen wurde, liegt möglicherweise sowohl beim Gefrieren als auch beim Dämpfen des Torfs vor. Theoretisch könnte man sich auch bei Zusatz bestimmter Koagulatoren eine solche Doppelwirkung vorstellen. Kalkwasser flockt z. B. Humussäuresol. Gleichzeitig mit der flockenden Wirkung des Kalziumions ist aber eine peptisierende Wirkung der OH^- -Ionen zu erwarten. Die Möglichkeit besteht, daß dies Verhältnis von koagulierender und peptisierender Wirkung nicht bei allen Konzentrationen, Temperaturen usw. immer zu Gunsten

der Flockungswirkung ausfällt. Oder aber es können die zwei Ionen eines Salzes auf zwei verschiedene Torfkolloide die entgegengesetzte Wirkung ausüben usw.

5. Ueber die Verteilung des Gesamtwassers auf die verschiedenen Bindungsformen. Es wäre von großer Bedeutung sowohl für die Theorie als auch für die Technologie der Wasserbindung im Torf, falls wir Methoden hätten, die relativen Anteile der besprochenen Bindungsformen des Wassers im Torf zu bestimmen. Zur Zeit liegen solche nicht vor, und man darf sich von vornherein nicht den zahlreichen und großen Schwierigkeiten verschließen, die einer exakten experimentellen Auswertung der Anteile der hier aufgeführten verschiedenen Bindungsformen des Wassers entgegenstehen¹⁸⁾. Man denke z. B. an die eben erwähnte „spontane“ Umwandlungsmöglichkeit von Gelwasser in Kapillarwasser während einer Messung. Immerhin erscheinen verschiedene Annäherungsverfahren möglich, und es wird in den folgenden Arbeiten auch über Versuche in dieser Richtung berichtet werden.

Versucht man schon jetzt zu schätzen, welche Rolle die einzelnen Bindungsarten bei dem Problem der Torfentwässerung spielen, so kann man zunächst das osmotisch und das chemisch gebundene Wasser als vermutlich technisch unerheblich zurücksetzen. Es sind mindestens nicht die hier interessierenden ersten 50 Proz. von den 90 Proz. Wasser des Rohtorfs, für die z. B. eine chemische Bindung angenommen werden kann, um so weniger, wenn man sich daran erinnert, daß diese ersten 50 Proz. schon bei Zimmertemperatur glatt verdampfen. Es bleiben dann Okklusions-, Kapillar- und Kolloidwasser als die Hauptbindungsformen übrig. Zermahlt man den Torf fein genug, so wird das Okklusionswasser weitgehend, zum Teil aber auch das Kapillarwasser freigelegt, wie in

Abschnitt 3 erörtert wurde. Das dann übrigbleibende Wasser ist jedenfalls vorwiegend Kolloidwasser.

Die Summe der praktischen Erfahrungen über Torfentwässerung spricht nun in dem Sinne, daß das Kolloidwasser quantitativ wohl die wichtigste Rolle spielt. Denn Okklusions- und Kapillarwasser sind immerhin wesentlich leichter einer Behandlung mit den bisherigen technischen Mitteln zugänglich gewesen als Kolloidwasser. Die großen Schwierigkeiten der technischen Torfentwässerung weisen m. a. W. selbst auf eine in der bisherigen Technik nicht oder jedenfalls nicht bewußt berücksichtigte Bindungsart des Wassers hin. Umgekehrt gibt aber schon einfach der Gehalt des Torfs an notorisch stark quellbaren Gelen einen deutlichen Hinweis auf die besonders große Rolle des Kolloidwassers. So berechnet Süchting den „Humussäuregehalt des Torfs“ auf annähernd 50 Proz., Post auf ca. 45 Proz. der Trockensubstanz¹⁹⁾. Auf das abnorm starke Wasserbindungsvermögen der Huminsäure ist aber bereits oben (S. 323) hingewiesen worden. Hinzukommen aber noch die Zellulose-, Lignin-, Pektin- und Eiweißgele mit ebenfalls z. T. notorisch starkem Wasserbindungsvermögen. Alle diese Punkte, die freilich einstweilen nur den Charakter von Indizien haben, sprechen für einen quantitativ überragenden Anteil des Kolloidwassers am Gesamtwasser.

Auf der andern Seite sei mit Nachdruck hervorgehoben, daß offenbar das Problem der Torfentwässerung nicht darin besteht, eine einzige Bindungsart, sondern gleichzeitig alle Bindungsarten des Wassers im Torf so weitgehend und dabei so billig wie möglich zu lockern oder zu zerstören. Es wäre falsch, nur die Methoden der Zerstörung des Kolloidwassers zu studieren und z. B. diejenigen zur Lockerung des Okklusions- und Kapillarwassers als unerheblich anzusehen. Wohl aber ist es für eine erfolgreiche Technologie der Entfernung des Gesamtwassers erforderlich, zu wissen, daß das Wasser in verschiedenen Bindungsformen vorhanden ist und darum auch mit verschiedenen technischen Hilfsmitteln angegriffen werden muß. Die praktische Kombination der Hilfsmittel wird um so erfolgreicher sein, je sauberer und genauer vorher die theoretische und experimentelle Analyse der Einzelfaktoren hat durchgeführt werden können.

¹⁸⁾ Es liegt hier nahe, den Versuch zu machen, die in der Bodenkunde z. B. von Mitscherlich so eingehend ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung verschiedener Bindungsformen des Wassers auch zur Kennzeichnung des Torfwassers anzuwenden. Der Verfasser muß gestehen, daß er nicht überzeugt ist von der Zweckmäßigkeit eines solchen Uebertragungsversuches. Ja, ganz ehrlich gesagt, meint er, daß diese z. T. überaus scharfsinnigen, bodenkundlichen Ueberlegungen selbst noch viel unklares enthalten, und daß sogar umgekehrt eine neue Betrachtung der bodenkundlichen Fragen der Wasserbindung von den oben gegebenen Gesichtspunkten aus manche Seiten klarer erscheinen lassen würde.

¹⁹⁾ Siehe P. Hoering, Moornutzung und Torfverwertung, 5. Aufl. (Berlin 1920), 228.

Beifolgende Tabelle gibt eine ungefähre | Zusammenfassung der wichtigsten Erörterungen
schematische Uebersicht, gleichzeitig auch eine | dieser Arbeit.

Uebersicht über die wichtigsten Bindungsformen des Wassers im Torf
und über die Mittel, dieselben zu lockern bzw. zu zerstören.

| | Bindungsform | Mittel zur Lockerung bzw. Entfernung |
|---|---|---|
| Zunehmende Festigkeit der Wasserbindung | 1. Okklusionswasser (Schwamm- u. Wabenwasser) | Mechanisches Auspressen, Zerstörung der gröberen Torfstruktur durch Zerkleinerung des Torfes allein oder in Gegenwart von Zusatzstoffen wie Koks, scharfgetrocknetem Torf usw. (Maschinentorf); Gefrieren, Zerkleinern durch Zerblasen mit Dampf usw. |
| | 2. Kapillarwasser (in offenen, geschlossenen, konvexen und konkaven Kapillarräumen). | Zerstörung und Oeffnung von Kapillarräumen durch feines Zermahlen besonders in Gegenwart überschüssigen Wassers und Umwandlung des starren, teilweise geschlossenen Kapillarsystems des Rohrtorfs in ein bewegliches offenes System mit kapillarer Selbstordnung der Teilchen bei Entfernung des Wassers, daraus folgender großer Dichte des Produktes usw. (Maschinen-, Schlamm-, Brei-, Knet-, Spritztorf usw.). Behandlung mit tiefen und hohen Temperaturen zu gleichem Zwecke. Behandlung des Torfes mit Zusätze, welche die Oberflächenspannung des Wassers verringern, oder mit Flüssigkeiten, die Wasser kapillar verdrängen. Elektrische Endosmose, mit und ohne Zusätzen, bei besonderen Temperaturen usw. |
| | 3. Kolloidwasser gebunden von Humus-, Huminsäure-, Zellulose-, Lignin-, Pektin- usw. Gelen. | a) Ueberführung der Torfgele (oder eines Teils derselben) in grob-disperse Form (Koagulation) und entsprechende Umwandlung eines Teiles Kolloidwasser in Kapillar- oder Okklusionswasser. Mittel: Zusatz koagulierender Elektrolyte wie Säuren, Salze; ferner Gefrieren und Erhitzen. b) Ueberführung der Torfgele (oder eines Teiles derselben) in höher disperse Form (Gel-Solumentwandlung, Peptisation, Dissolution), d. h. in tropfbar flüssige Form und entsprechende Umwandlung in Kapillar- und Okklusionswasser unter Verzicht auf gewisse Mengen Torfsubstanz. Mittel, z. T. nur theoretisch: Alkali, Erhitzen, Gefrieren, Auflösen bzw. Wegwaschen der Gele durch Behandlung mit viel Wasser, spontane Umwandlung von Gel- in Kapillarwasser bei Entleerung der Kapillaren usw. c) Kombinationen von Koagulation und Peptisation bzw. von a) und b), gekennzeichnet dadurch, daß gleichzeitig ein Teil der Torfgele koaguliert, ein anderer Teil peptisiert, dissolviert usw. wird. Vorwiegend theoretische Möglichkeiten sind: Zusatz bestimmter Chemikalien unter speziellen Bedingungen von Konzentration, Temperatur usw.; praktische Methoden sind: Erhitzen und Gefrieren. |
| | 4. Osmotisch gebundenes Wasser. | Zerstörung osmotisch funktionierender Zellmembranen z. B. durch Erhitzen, Gefrieren, Chemikalien usw. |
| | 5. Chemisch gebundenes Wasser. | Chemische Zersetzung von Torfsubstanzen unter Entstehung wasserärmerer Reaktionsprodukte z. B. bei der Destillation, Vergasung usw. |

Eine Lockerung der verschiedenen Bindungsformen findet allgemein durch Ueberführung der weiter unten in der Uebersicht genannten Bindungsformen in die darüber stehenden statt. Die technische Entwässerung hat also nicht die Lockerung einer Bindungsform allein, sondern insgesamt eine Umwandlung der tiefer stehenden in die darüber genannten Bindungsformen des Wassers anzustreben.

Prozentual werden bei Brenntorf (im Gegensatz z. B. zu Fasertorf) Kolloid- und Kapillarwasser wahrscheinlich den Hauptanteil des Gesamtwassers ausmachen.

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

I. Allgemeine Kapillarphysik.

- Bancroft, W. D., Brown'sche Bewegung. (Journ. Physic. Chem. **22**, 273, 1918; C. 1921, III, 905.)
- Becker, K., R. O. Herzog, W. Jancke u. M. Polanyi, Ueber Methoden zur Ordnung von Kristallelementen. (Zeitschr. f. Phys. **5**, 61; C. 1921, III, 801.)
- Bond, W. N., Die Eigenschaften plastischer Kristalle von Ammoniumnitrat. (Philos. Magazine [6] **41**, 1; C. 1921, III, 273.)
- Case, F. W., Thalofid, eine neue photoelektrische Substanz. (Physic. Review [2] **15**, 289, 1920; C. 1921, IV, 739.)
- Coblentz, W. W., Spektrophotoelektrische Empfindlichkeit von Thalofid. (Scient. Pap. of Stand. **16**, 253, 1920; C. 1921, IV, 739.)
- Dessauer, F., Versuche über Zerstreuung von Röntgenstrahlen [Gemeinsame Versuche mit F. Vierheller]. (Physik. Zeitschr. **21**, 571, 1920; C. 1921, I, 712.)
- Ehrenhaft, F., Ueber die Atomistik der Elektrizität und die Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung 10⁻⁵ cm. (Physik. Zeitschr. **21**, 675, 1920; C. 1921, I, 710.)
- Kahler, H., Die kristalline Struktur der kathodisch aufgespritzten Metallüberzüge. (Physic. Review **17**, 230; C. 1921, III, 197.)
- Labrouste, H., Molekulare Umwandlungen in dünnen Schichten an der Oberfläche des Wassers. (Ann. de Physique [9] **14**, 164, 1920; C. 1921, III, 579.)
- Laue, M. v., In welchem Sinn kann man von einem „Mikroskopieren“ des Feinbaues der Kristalle mittels der Röntgenstrahlen reden? (Naturwiss. **8**, 968, 1920; C. 1921, III, 505.)
- Perucca, E., Ueber die Elektrisierung von Quecksilber durch Reibung. (Atti di Torino **55**, 440, 1920; Physik. Ber. **1**, 1397; Il Nuovo Cimento [6] **21**, 34, 1921; Physik. Ber. **2**, 516; C. 1921, III, 281.)
- Schmid, E., Ueber Brown'sche Bewegung in Gasen I. (Wien. Anz. 1920, 204; C. 1921, I, 758.)
- Tammann, G., Ueber die Vorgänge beim Abbau von Raumgittern, besetzt mit zwei verschiedenen Atomarten, insbesondere über den Abbau von Ag-Au-Mischkristallen. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **114**, 281, 1920; C. 1921, I, 889.)
- Williams, A. M., Kräfte in Oberflächenschichten. I. Theoretische Betrachtungen. II. Experimentelle Beobachtungen und Berechnungen. III. Die Ladung auf Kolloiden. (Proc. Royal Soc. London [A] **93**, 223, 1920; C. 1921, III, 580.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Aliverti, G., Ueber den Kontraktionszustand elektrolytischer Metallniederschläge. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **29**, I, 453, 1920; C. 1921, III, 509.)
- Angeli, A., u. C. Lutri, Untersuchungen über die Pyrrolschwarze. VII. (Gazz. chim. ital. **51**, I, 31, 1921; C. 1921, III, 220.)
- — Untersuchungen über die Pyrrolschwarze. VIII. Mitt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **29**, 420, I, 1920; C. 1921, I, 813.)
- Bäckström, H. L. J., Ueber die Affinität der Aragonit-Kalziumwandlung. (Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 179, 1921; C. 1921, III, 211.)

- Bakr, A. M., u. J. King, Die Bestimmung der Adsorption von Lösungsmittel und Gelöstem Teil I. (Journ. Chem. Soc. London **119**, 454; C. 1921, III, 257.)
- Barlot, Ueber die Verdrängung der Metalle in Salzlösungen. (Compt. rend. **172**, 378; C. 1921, III, 150.)
- Baudisch, O., Zur Kenntnis der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes: Reduktion von Alkalinitrat. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **54**, 406, 1921.)
- Bergmann, M., Die Struktur der Zellobiose. (Naturwiss. **9**, 308; C. 1921, III, 214.)
- Bhatnagar, S. S., Die Wirkung adsorbierter Gase auf die Oberflächenspannung des Wassers. (Journ. Physic. Chem. **24**, 716, 1920; C. 1921, III, 198.)
- Braesco, P., Untersuchung von Umwandlungspunkten nach einer dilatometrischen Methode. (Ann. de Physique [9] **14**, 5; C. 1921, III, 283.)
- Briggs, T. R., Elektroendosmose. I. (Journ. Physic. Chem. **21**, 198, 1917; C. 1921, III, 442.)
- Cady, H. P., u. E. J. Baldwin, Reaktionsfähigkeit und Leitfähigkeit von benzolischen Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 646; C. 1921, III, 261.)
- Doubt, Th. E., Holzkohlenabsorption und zyklische Aenderungen. (Physic. Review [2] **15**, 232; Physik. Ber. **2**, 374; C. 1921, III, 752.)
- Doumer, E., u. Ed. Doumer, Einwirkung des Natriumchlorids auf die Oberflächenspannung wässriger Lösungen von glykohlensaurem Natrium. (Compt. rend. soc. de biologie **84**, 595; C. 1921, III, 347.)
- — Gesetz der Verminderung der Oberflächenspannung destillierten Wassers durch glykohlensaures Natrium. (Compt. rend. soc. de biologie **84**, 393; C. 1921, III, 111.)
- Ephraim, F., Beiträge zum Löslichkeitsproblem. I. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **54**, 379, 1921; C. 1921, I, 801.)
- — u. P. Mosimann, Polyjodide von Ammoniakaten (2. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit). (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **54**, 385, 1921.)
- Euler, H. v., u. A. H. J. Hedelius, Versuche über Adsorption an Metallpulvern. I. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, 1, 1920; C. 1921, I, 801.)
- Fink, C. G., Chemische Zusammensetzung gegen elektrische Leitfähigkeit. (Journ. Physic. Chem. **21**, 32, 1917; C. 1921, III, 804.)
- Freudenberg, K., Zur Kenntnis der Zellulose. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **54**, 767; C. 1921, I, 860.)
- Fuchs, W., Ueber Lignin und den Sulfitekt Kochprozeß. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **54**, 484, 1921.)
- Getman, F. H., Die Absorptionsspektren von Kaliumferro- und -ferrizyanid. (Journ. Physic. Chem. **25**, 147; C. 1921, I, 892.)
- Griëßbach, R., Beitrag zur Kenntnis der Fällungsgleichgewichte. (Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 22, 1921; C. 1921, III, 254.)
- Günther-Schulze, A., Einige Basengleichgewichte im Permutit. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **116**, 16; C. 1921, III, 389.)
- Harkins, W. D., u. E. H. Grafton, Oberflächenspannung und Molekularanziehung: Ueber die Adhäsionsarbeit zwischen Quecksilber und organischen

- Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2534, 1920; C. 1921, III, 7.)
- Harkins, W. D., u. W. E. Ewing, Die Oberflächenenergie des Quecksilbers und die Energieverhältnisse an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und anderen Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2539, 1920; C. 1921, III, 7.)
- u. J. C. Cheng, Die Orientierung der Moleküle an Oberflächen. VI. Kohäsion, Adhäsion, Spannungskraft, Spannungsenergie, negative Oberflächenenergie, Zwischenflächenspannung und molekulare Anziehung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 35, 1921; C. 1921, III, 256.)
- Hartridge, H., u. R. A. Peters, Oberflächenspannung auf Oel-Wasserschichten. (Journ. of Physiol. [41] 54, 19.0; C. 1921, III, 507.)
- Heduschka, A., u. L. Wolf, Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens von Siliko- und Phosphorwolframsäure gegen Alkaloide. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 58, 213; 299, 1920; C. 1921, II, 840.)
- Heldermann, W. D., Untersuchung auf das Bestehen von Glukose-Salzverbindungen. (Archief Suikerind. Nederland. Indie [Chem. Serie] 1920, 2305; C. 1921, I, 783.)
- Herbst, H., Ueber die Adsorption durch Kohlenstoff. (Biochem. Zeitschr. 115, 204; C. 1921, III, 390.)
- Heß, K., u. E. Meßmer, Ueber den asymmetrischen Aufbau der Zellulose und über die Beeinflussung der Rotation von Kohlenhydraten durch Kupferhydroxydammoniak (Schweitzer's Reagens). (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 834; C. 1921, I, 891.)
- — Ueber die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten (I). (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 499, 1921; C. 1921, I, 858.)
- Hildebrand, J. H., u. C. A. Jenks, Löslichkeit. IV. Löslichkeitsverhältnisse des Naphthalins und Jods in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie ein Verfahren zur Auswertung von Löslichkeitsdaten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2180, 1920; C. 1921, I, 1019.)
- u. Th. F. Buehrer, Löslichkeit. V. Lösungstemperaturen des weißen Phosphors in verschiedenen Flüssigkeiten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2213, 1920; C. 1921, III, 206.)
- Hinshelwood, C. N., u. E. J. Bowen, Der Betrag chemischer Wirkungen in kristallinischem Zustand. (Philos. Magazine [6] 40, 569, 1920; C. 1921, I, 1013.)
- Jolibois, P., R. Bossuet u. Chevy, Ueber die fraktionierte Fällung. (Compt. rend. 172, 373; C. 1921, IV, 685.)
- Jorissen, W. P., Einige Bemerkungen über die Existenz von Verbindungen in flüssigen Gemischen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40, 281; C. 1921, III, 802.)
- Karrer, P., Der Aufbau der Stärke und des Glykogens. (Naturwiss. 9, 399; C. 1921, III, 214.)
- Kindler, K., Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Azetylen auf Goldchlorid bzw. Goldbromid. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 647; C. 1921, I, 857.)
- Kirchhof, F., Zur Kenntnis des Goldschwefels (Berichtigung). (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 114, 266, 1920; C. 1921, I, 805.)
- Koks, M. Th., Kollobiasen und Intrails. (Pharm. Weekblad 53, 179, 1921; C. 1921, II, 887.)
- Kraus, Ch. A., Lösungen von Metallen in nichtmetallischen Lösungsmitteln. VI. Die Leitfähigkeit der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 749; C. 1921, III, 813.)
- Laws, H. E., Chemische Indikatoren. (Chem. Trade Journ. 68, 143; C. 1921, IV, 451.)
- Lenher, V., Kieselsäure. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 391; C. 1921, III, 90.)
- Liebreich, E., Ueber die Ursachen der periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromsäure und über die Abscheidung metallischen Chroms. (Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 94, 1921; C. 1921, III, 276.)
- Marcusson, J., Die Synthese der Humine und Huminsäuren. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 542, 1921.)
- Maxted, E. B., Der Einfluß des Bleis auf die katalytische Wirkung des Platins. (Journ. Chem. Soc. London 117, 1501, 1920; C. 1921, III, 13.)
- Ornstein, L. S., u. H. C. Burger, Der Absorptionskoeffizient von Jodlösungen im sichtbaren Spektrum. I. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29, 573, 1920; C. 1921, III, 592.)
- Popp, N., Die Konstitution der Humussäure, (Brennstoff-Chemie 1, 58, 1920; C. 1921, III, 40.)
- Pringsheim, H., u. A. Aronowsky, Ueber Inulin. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 1281; C. 1921, III, 297.)
- Reynolds, W. C., Ueber Grenzschichtenspannung in absoluten Einheiten. I. Die Beziehung zwischen Grenzschichten- und Oberflächenspannung bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln in Berührung mit wässrigen Lösungen. II. (Journ. Chem. Soc. London 119, 460, 466; C. 1921, III, 255.)
- Röhm, O., Ein neues Eisensalz. (Collegium 1921, 282; C. 1921, IV, 615.)
- Rosenmund, K. W., u. F. Zetzsche, Ueber Katalysatorbeeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 425, 1921; C. 1921, I, 787.)
- Schwarz, R., u. H. Bausch, Ueber die Einführung der Kieselsäure in den Kern komplexer Verbindungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 802, 1921.)
- Smith, H. W., Die Natur der Nebenvalezen. II. Teil. Teilungskoeffizienten. (Journ. Physic. Chem. 25, 204; C. 1921, III, 258.)
- Tanret, G., Ueber den Einfluß von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen einiger Zucker. (Compt. rend. 172, 1363; C. 1921, III, 821.)
- Tomkinson, E., Die Farbe und Molekularformel von Wasser und Eis. (Chem. News 122, 205; C. 1921, III, 515.)
- Weston, F. E., Kolloide Tonerde und die Hydrolyse von Oelen und Fetten. I. u. II. (Chem. Age 4, 604, 638; C. 1921, IV, 369.)
- Witt, J. C., Die Einwirkung von Natriumsulfid auf Ferrioxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 734; C. 1921, III, 278.)
- Zemplén, G., Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt Heß u. Ernst Meßmer: Ueber die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 980; C. 1921, III, 213.)

III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).

- Bancroft, W. D., Kolloidchemie und Elektrochemie. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 37, 55, 1920; C. 1921, III, 260.)
- Applied Colloid Chemistry; general theory. (New York 1921, 8°, Preis 3 Doll.)

- Chatterji, N. G., u. N. R. Dhar, Die Physik und Chemie der Kolloide und ihre Einwirkung auf gewerbliche Fragen. Einige Beobachtungen über Peptisation und Fällung. (Chem. News 121, 253, 1920; C. 1921, I, 723.)
- Loeb, J., Allgemeine Chemie und kolloide Chemie der Gelatinelösungen. (Journ. d. Chim. physique 18, 283, 1920; C. 1921, III, 508.)
- Svedberg, The, Die Physik und Chemie der Kolloide und ihre Beziehung zu industriellen Fragen. (Chem. News 121, 217, 229, 1920; C. 1921, II, 892.)
- Zsigmondy, R., Ueber einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie, (Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 14, 1921.)
- IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.*
- Beckley, V. A., Darstellung und Trennung der Humussäure. (Journ. of agricult. Science 11, I, 66; Ber. ges. Physiol. 7, 147; C. 1921, III, 252.)
- Die Bildung von Humus. (Journ. of agricult. Science 11, I, 69; C. 1921, III, 252.)
- Boutaric, A., u. M. Vuillaume, Ausflockung von kolloidem Arsenitisulfid. Prinzip eines Untersuchungsverfahrens. (Compt. rend. 172, 1293; C. 1921, III, 813.)
- Briggs, T. R., u. W. J. Bartlett, Die Adsorption von Arsenitoxyd durch Metazinsäure. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 37, 723, 1921; C. 1921, III, 459.)
- Bruni, G., Ueber die Löslichkeit kristallinischer Substanzen in Kautschuk. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3, 51; C. 1921, I, 811.)
- Buchner, E. H., u. J. Kalff, Die Theorie des kolloiden Zustandes von v. Weimarn. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39, 135, 1920; C. 1921, III, 8.)
- Courtonne, H., Ueber die entgegengesetzte Einwirkung der löslichen Chloride und Sulfate auf stärkehaltige Substanzen. (Compt. rend. 171, 1168, 1920; C. 1921, I, 728.)
- Dixon, J., Die Cassiuspurpurprobe für Gold. (Engin. Mining Journ. 111, 629; C. 1921, IV, 318.)
- Dougal, D. T. Mc, u. H. A. Spoehr, Agarquellung in Lösungen von Aminosäuren und verwandten Verbindungen. (Botan. Gaz. 70, 268, 1920; Ber. ges. Physiol. 7, 135; C. 1921, III, 160.)
- Eller, W., Künstliche und natürliche Huminsäuren. (Brennstoff-Chemie 2, 129; C. 1921, III, 230.)
- Flade, Fr., H. Scherffig u. E. Deiß, Ueber die ultramikroskopische Untersuchung der Manganarsenatgallerte. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 116, 228; C. 1921, III, 456.)
- Fürth, R., Farbe und Brown'sche Bewegung ultramikroskopischer Metallpartikel. (Physik. Zeitschr. 22, 80, 1921; C. 1921, III, 259.)
- Gans, R., Einige Probleme betreffend die Theorie kolloider Partikel. (Contrib. al estudio de las Ciencias fys. y mat. 2, 367, 1919; C. 1921, I, 702.)
- Gillis, J., Erklärung der optischen Eigenschaften des Stärkekornes im polarisierten Lichte. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30, 114; C. 1921, III, 550.)
- Goß, B. C., Lichterzeugung bei niedriger Temperatur durch Katalyse mit Metall- und Metalloxydhydro-solen. (Journ. Biol. Chem. 31, 271, 1917; C. 1921, III, 162.)
- Gregorio-Rocasolano, A. de, Veränderungen der katalytischen Kraft in kolloiden Systemen. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 19, 114; C. 1921, III, 205.)
- Haller, R., Organische Farbstoffe als Schutzkolloide. (Textilber. üb. Wiss., Ind. u. Handel 2, 247; C. 1921, IV, 515.)
- Herzog, R. O., u. W. Jancke, Röntgenspektrographische Beobachtungen an hochmolekularen organischen Verbindungen. (Naturwiss. 9, 320; C. 1921, IV, 287.)
- u. K. Becker, Ueber das Kristallisationsvermögen hochmolekularer Verbindungen. (Zeitschr. f. physiol. Chem. 112, 231, 1921; C. 1921, III, 83.)
- Holmes, H. N., Die Bildung von Kristallen in Gelen. (Journ. Physic. Chem. 21, 709, 1917; C. 1921, III, 752.)
- Hulett, G. A., u. O. A. Nelson, Die Graphitsäure, ein kolloides Oxyd des Kohlenstoffs. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 37, 103, 1920; C. 1921, III, 620.)
- Jager, L. de, Die Bildung von kolloidem Kupfer in zuckerhaltigem Urin. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65, 2006, 1921; C. 1921, III, 20.)
- Iredale, Th., Die Rolle der Schutzkolloide in der Katalyse. I. Teil. (Journ. Chem. Soc. London 119, 109, 1921; C. 1921, I, 883.)
- Seifen als Schutzkolloide für kolloides Gold. (Journ. Chem. Soc. London 119, 625; C. 1921, III, 518.)
- Isnardi, T., Beitrag zum Studium der kolloiden Lösungen. (Contrib. al estudio de las Ciencias fys. y mat. 2, 379, 1919; C. 1921, I, 702.)
- Keller, R., Dielektrizitätskonstanten biochemischer Stoffe. (Biochem. Zeitschr. 115, 134, 1921.)
- Kohlschütter, V., u. A. Frumkin, Ueber Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 587, 1921; C. 1921, I, 884.)
- u. A. Nägeli, Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Ueber die Bildung von Kohlenstoff an Kontaktsubstanzen. (Helv. chim. Acta 4, 45, 1921; C. 1921, I, 806.)
- u. J. L. Tüschler, Ueber Darstellung disperser Substanzen in gasförmigen Medien. (Zeitschr. f. Elektrochem 27, 225, 1921; C. 1921, III, 580.)
- Labes, R., Untersuchungen über die Beziehung zwischen der aussalzenden und flockungshemmenden Wirkung anorganischer Anionen auf Eiweißlösungen. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 186, 112, 1921; C. 1921, I, 742.)
- Die Verschiebung des Flockungsoptimums des Serumalbumins durch Alkaloide, Farbstoffe und andere organische Elektrolyte und die Wirkung von Nicht-elektrolyten. (Pflüger's Arch. d. Physiol. 186, 98, 1921; C. 1921, I, 742.)
- Laing, M. E., u. J. W. Mc Bain, Die Untersuchung von Natriummoleatlösungen in den drei physikalischen Zuständen als Gerinnsel, Gel und Sol. (Journ. Chem. Soc. London 117, 1506, 1920; C. 1921, III, 27.)
- Liesegang, R. Ed., Rhythmenbildung in der Natur. (Ber. d. Senckenb. Naturf. Ges. 51, 59; C. 1921, III, 792.)
- Loeb, J., Chemisches und physikalisches Verhalten von Kaseinlösungen. (Journ. Gen. Physiol. 3, 547; C. 1921, III, 41.)
- Das kolloide Verhalten der Proteine. (Journ. Gen. Physiol. 3, 557; C. 1921, III, 41.)
- Madinaveitia, A., u. F. D. Aguirreche, Katalytische Wirkung und Mizellargröße. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [2] 19, 124; C. 1921, III, 205.)
- Meunier, L., Die Eigenschaften der Gelatine. (Chimie et Industrie 5, 642; C. 1921, III, 791.)
- Murray, H. D., Die Fällung von Kolloiden. (Philos. Magazine [6] 40, 578, 1920; C. 1921, I, 1014.)

- Nair, J. B. Mc, Die Konsistenz von Pektینگelen. (Vorläufige Mitt.) (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 524; C. 1921, IV, 754.)
- Patrick, W. A., Verfahren zur Herstellung von Gelen, Absorptionsstoffen für Gase und katalytischen Stoffen. (E. P. 159 508 vom 26. 2., ausg. 24. 3. 1921; Prior. vom 28. 2. 1920; C. 1921, IV, 99.)
- Reychler, A., Zusammenfassung einiger Arbeiten über Stärke. (Bull. Soc. Chim. Belgique 29, 113, 1920; C. 1921, I, 762.)
- Rüf, E., Etwas über Dextrin. (Zeitschr. f. ges. Textilind. 24, 214; C. 1921, IV, 515.)
- Samec, M., u. A. Meyer, Ueber die organische Grundsubstanz des Amylopektins. (Compt. rend. 172, 1079; C. 1921, III, 297.)
- Sheppard, S. E., u. S. Sweet, Der Erstarrungs- und Schmelzpunkt von Gelatine. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 423; C. 1921, IV, 470.)
- Stevens, H. P., Vulkanisation von Kautschuk in Sol- und Gelform. (India Rubber Journ. 61, 1160; C. 1921, IV, 473.)
- Wolff, J., Beitrag zur partiellen Aussalzung von Seifengemischen. (Zeitschr. d. Deutsch. Oel- u. Fettind. 41, 289; C. 1921, IV, 204.)
- V. Methoden, Apparate, Analyse;
mikroskopische Technik; mikrochemische Methoden.*
- Acheson, E. G., New York, U. S. A., Verfahren zur Herstellung eines Entflockungsmittels für amorphe Körper. (E. P. 157 887 v. 13. 12. 1920, ausg. 17. 12. 1921; Prior. v. 22. 1. 1920; C. 1921, IV, 237.)
- Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung einer Kohle von starker adsorbierender und katalytischer Fähigkeit. (D. R. P. 338 852, Kl. 12 i v. 21. 9. 1919, ausg. 4. 7. 1921; C. 1921, IV, 571.)
- Berek, M., Die optischen Grundlagen für die Sichtbarmachung gefärbter Mikroorganismen im Dunkel-feld. (Berl. klin. Wochenschr. 58, 740; C. 1921, IV, 682.)
- Block, B., Die Kolloidmühle und ihre Verwendung für die chemische Großtechnik. (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 25, 1921; C. 1921, II, 842.)
- Dietrich, A., Die roten Blutkörperchen in Dunkel-feldbeleuchtung. (Münch. med. Wochenschr. 68, 457; C. 1921, III, 142.)
- Dold, H., Ein Seroskop (Disperskop). (Deutsch. med. Wochenschr. 47, 413; C. 1921, IV, 88.)
- Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf-Schwerin-Ges.), Berlin, Verfahren zum Entfärben von Lösungen, welche noch Elektrolyte enthalten. (D. R. P. 335 816, Kl. 12 d v. 22. 7. 1919, ausg. 12. 4. 1921; C. 1921, IV, 240.)
- Feulgen, R., Darstellung von Platinmohr. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 54, 360, 1921; C. 1921, I, 782.)
- Fleming, R. S., Der Zerstäubungstrocknungsprozeß. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 447; C. 1921, IV, 476.)
- Frazer, R., Eine einfache Methode, um Leim zu prüfen. (Analyst 46, 284; C. 1921, IV, 714.)
- Hillig, H., Die Methoden der Leimprüfung. (Farbenztg. 26, 1331; C. 1921, IV, 592.)
- Keller, R., Die Elektropolarität histologischer Farbstoffe. Vorläufige Mitt. (Arch. f. mikrosk. Anat. 95, Abt. I, 61, 1921.)
- Kestner, O., Zur Chemie mikroskopischer Färbungen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 130, 472; C. 1921, IV, 223.)
- Kolthoff, J. M., Die Beurteilung der adsorbierenden Wirkung von Kohle. (Pharm. Weekblad 58, 630, 1921; C. 1921, IV, 215.)
- Die Bedeutung der Adsorption in der analytischen Chemie. VIII. Die Adsorption von Asbest. IX. Glaswolle als Filtermaterial. (Pharm. Weekblad 58, 401, 463, 1921; C. 1921, IV, 165.)
- Konstantinowsky, D. K., Ueber eine Methode zur Einführung und quantitativen Verfolgung chemischer Reaktionen an Massen bis zu 10–14 g. (Physik. Zeitschr. 21, 689, 1920; C. 1921, I, 710.)
- Naske, C., Die Kolloidmühle in der chemischen Großindustrie. (Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ing. 65, 495; C. 1921, IV, 235.)
- Planson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, Verfahren zur Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen und von Gegenständen aller Art aus diesen. (D. R. P. 337 429, Kl. 12 g, v. 30. 8. 1918, ausg. 30. 5. 1921; C. 1921, IV, 236.)
- Proca, G., Ultramikroskopische Untersuchung auf leuchtendem Grunde. (Compt. rend. soc. de biologie 84, 1027; C. 1921, IV, 451.)
- Scheringa, K., Ueber die Wasseranziehung von einzelnen pulverförmigen Stoffen in Zusammenhang mit Wasserbestimmungen. (Pharm. Weekblad 58, 937, 1921; C. 1921, IV, 557.)
- Schidrowitz, Ph., Die Größe von Partikeln, das Mikroskop und Aggregate. (India Rubber Journ. 62, 48; C. 1921, IV, 520.)
- Zsigmondy, R., u. W. Bachmann, Göttingen, Verfahren zum Reinigen, Entkeimen und Enthärten von Wasser mit Hilfe von Membranfiltern. (D. R. P. 338 087, Kl. 85 b, v. 24. 6. 1917, ausg. 13. 7. 1921; C. 1921, IV, 567.)

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Bastero Beguiristain, J., Die Adsorption des Wasserstoffs durch Pd-Sole. (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquimicas Vol. I, S. 121, Zaragoza, 1920/21.)

Das aus Hydrazinsulfat hergestellte Pd-Sol unterscheidet sich von dem aus Hydrazinhydrat hergestellten dadurch, daß es einen größeren Gehalt an O_2 hat. Infolgedessen soll es mehr H_2 adsorbieren. Die katalytische Wirkung auf die Zersetzung von H_2O_2 des H-sulfat-Sols wird durch Hydrieren verkleinert, die des H-hydrat-Sols vergrößert, weil letzteres ein Pd-Hydrid bilden soll.

R. I. u. A. K.

Bastero Beguiristain, J., Katalytische Wirkung der Palladiumsole: Hydrierung von Azetylen und Zersetzung von H_2O_2 . (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquimicas Vol. I, S. 167, Zaragoza, 1920. 21.)

Auch hier zeigen sich die gleichen Unterschiede der beiden auf verschiedene Weise hergestellten Sole (s. u.). Sie werden auf die gleiche Weise erklärt.

R. I. u. A. K.

Loeb, L. B., Ueber die Natur der Wärmeentstehung in einem System von Platinschwarz, Alkohol und Luft. (Proc. Nat. Acad. of Science 6, 107, 1920.)

Durch Fällung von saurem $PtCl_4$ mittelst Aluminium gewonnenes Platinschwarz wurde nach gründlicher

Trocknung einmal mit reinem Alkoholdampf, dann mit einem lufthaltigen Alkoholdampf in Berührung gebracht. Die durch Adsorption des Alkohols allein entstehende Temperaturerhöhung reicht durchaus nicht aus, um das bekannte Erglühen zu erklären. Die „katalytische“ Wirkung der Platinoberfläche auf die Oxydation des Alkohols ist hierfür verantwortlich zu machen. Gegen die ziemlich verbreitete Adsorptionstheorie spricht auch die Theorie von Langmuir, wonach die von einer festen Oberfläche adsorbierte Gasschicht nur aus einer einzigen Molekülschicht besteht. R. E. Lg.

Rupert, F. F., **Der Einfluß der Oberflächen-oxydation auf einige metallische Katalysatoren.** (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 402, 1920.)

Nachdem eine Reihe von Versuchen, welche Beziehungen zwischen dem elektrischen Potential und der Katalyse aufdecken sollten, ergebnislos gewesen waren, fand sich eine Bestätigung der Angaben von Wigand (Sitz.-Ber. Marburg 1907, 33). Durch anodische Polarisation kann Pt oder Pb mit kaum mehr als atomdicker O₂-Schicht belegt werden, der die Eigenschaften eines Metalloxyds zukommen. Hierdurch wird die katalytische Wirkung des Metalls auf die Vereinigung von H₂ und O₂ bei gewöhnlicher Temperatur zurückgeführt. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Briggs, T. R., u. W. J. Bartlett, **Die Adsorption von Arsenitrioxyd durch Metazinnsäure.** (Advance Copy 37th Gen. Meeting Amer. Electrochem. Soc. 1920, Nr. 34.)

Addicks's hatte (1905) angegeben, daß man die bei der elektrischen Reinigung des Cu gebrauchte CuSO₄-Lösung durch Zusatz von Metazinnsäure von As₂O₃ befreien könne. Wie Biltz (1904), Reyckler (1909) u. a. die Entfernung des As₂O₃ durch Fe(OH)₃ auf eine Adsorption zurückführten, wird dies auch hier versucht. Das Adsorptionsgleichgewicht wird, auch bei gewöhnlicher Temperatur, rasch erreicht. Es ist reversibel. Bei höherer Temperatur vermindert sich die Adsorption. Nichts spricht dafür, daß sich etwas Chemisches dabei ereignet. Auch bei dem von Reichardt (1894) angeblich hergestellten 2 As₂O₃ · 5 SnO₂ handelt es sich wahrscheinlich um einen Adsorptionszustand. Das adsorbierte As₂O₃ wirkt etwas peptisierend auf die Metazinnsäure. R. E. Lg.

Clavero Buil, M., **Die Bedeutung der Goldzahl.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 45, Zaragoza, 1920/21.)

Ausgehend von der Definition Rocasolano's (s. u.) wird die Goldzahl nach Zsigmondy kritisiert. Als Maß der Schutzwirkung nimmt er die Zeitdifferenz zwischen der Wirkung einer bestimmten Konzentration von verschiedenen Elektrolyten mit und ohne Schutzkolloid. Die Goldzahlen von Gelatine, Gummiarabikum, protalbin- und lysalbinsaurem Na verhalten sich wie 1:16:228:510. R. I. u. A. K.

Clavero Buil, M., **Untersuchungen über die flockende Wirkung von Ionen.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 72, Zaragoza, 1920/21.)

Die Koagulation wird nach der Zeit gemessen, die ein Sol braucht, bis es keine Brown'sche Bewegung mehr im Ultramikroskop zeigt (s. u. Rocasolano). Das Wirkungsverhältnis zwischen drei-, zwei-, und einwertigen Kationen wird zu 2:1,5:1 gefunden, das

der zwei- und einwertigen Anionen (gemessen in demselben negativen Sol!) wie 1,5:1. (Da die drei- und zweiwertigen Lösungen aber 2 m sind und nicht, wie er angibt 1 m, so würde sich das Kationenverhältnis wie 1:0,75:1 gestalten.) R. I. u. A. K.

Clavero Buil, M., **Einfluß des Atomgewichts auf die flockende Wirkung von Ionen.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 186, Zaragoza, 1920/21.)

Methodik wie Rocasolano. Das Verhältnis der Ammoniumhalogenide wird in einem negativen (!) Goldsol gefunden wie: J:Br:Cl:F = 1:5:10:25. R. I. u. A. K.

Bastero Beguiristain, J., **Die Elektrizitätsleitung in Palladiumsol.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 58, Zaragoza, 1920/21.)

Es wird in einem Hoffmann'schen Apparat Pd-Sol elektrolysiert und gefunden, daß die an der Anode entwickelte Menge Gas, welches der Verfasser ohne Angabe einer analytischen Prüfung als reines O₂ ansieht, größer ist als die Hälfte des entwickelten H₂, was der Verfasser auf den ursprünglichen O₂-Gehalt der Pd-Mizelle zurückführt. R. I. u. A. K.

Llanas Aguilanido, J., **Vorrichtung zur Herstellung von Elektroisolen.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 182, Zaragoza, 1920/21.)

Die Vorrichtung besteht darin, daß die eine Elektrode durch Neef'schen Hammer selbsttätig der anderen genähert und von ihr entfernt wird. R. I. u. A. K.

Sauras, J. M., **Einfluß der Stromfaktoren auf die Herstellung von Elektroplatinisolen.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 139, Zaragoza, 1920/21.)

Mit zunehmender Stromstärke nimmt das Verhältnis $\frac{v}{m}$ (v = entwickelte Gasmenge, m = Menge zerstäubtes Pt), welches Svedberg „spezifische Zersetzung“ nennt, ab. Die katalytische Wirkung auf die Zersetzung von H₂O₂ hängt von der bei der Herstellung angewendeten Stromstärke in dem Sinne ab, daß sie proportional der „spezifischen Zersetzung“ ist. Verfasser erklärt die Ursache dieser Abhängigkeit mit dem verschiedenen Gehalt der Mizelle an O₂. R. I. u. A. K.

Sauras, J. M., **Einfluß ultravioletter Strahlen auf die katalytische Wirkung verschiedener Kolloide.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 177, Zaragoza, 1920/21.)

Verf. meint aus seinen Versuchen schließen zu dürfen, daß nur ein mit Na-lysalbinat geschütztes Pd-Sol von ultraviolettem Licht beeinflusst wird, nicht aber mit Gelatine und Gummiarabikum geschütztes. R. I. u. A. K.

Gregorio Rocasolano, A. de, **Allgemeine Theorie der Koagulation.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 21, Zaragoza, 1920/21.)

Rocasolano gibt folgende Definition der Koagulation: Ein kolloides System ist teilweise oder völlig koaguliert, wenn die Brown'sche Bewegung in einigen oder allen seinen „Mizellen“ aufgehoben ist. Ursache der Wärme-koagulation: Das Kolloid bildet eine komplizierte Mizelle, welche durch Wärmezufuhr dissoziiert. Diese Dissoziation bewirkt die Koagulation. Er findet in einem Versuch, daß insbesondere Silbersol, welches

in einem zugeschmolzenen Gefäß erhitzt wurde, beständiger war als das in einem offenen, mit Steigrohr versehenem Gefäß erhitzte. Das Ergebnis wird so erklärt, daß der sich ausbildende Gasdruck die Dissoziation zurückdrängt.

Durch intensives Einfrieren (in flüssiger Luft!) erhält er Farbänderungen: rotes Gold wird violett und violettes blau. Da diese Teilchen noch Brown'sche Bewegung zeigen, schließt er aus oben zitierter Definition, daß durch Gefrieren die Beständigkeit eines Systems nicht geändert wird (d. h. es tritt keine Koagulation ein). R. I. u. A. K.

Gregorio Rocasolano, A de, Einfluß der Stabilisatoren auf die katalytische Wirkung von Kolloiden. (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 49, Zaragoza, 1920/21.)

Er findet einen erniedrigenden Einfluß der Schutzkolloide auf die Zersetzung von H_2O_2 durch Palladium- und Elektroplatinol, welcher bei kleinen Mengen groß ist, aber bald konstant wird. R. I. u. A. K.

Gregorio Rocasolano, A de, Die Katalysatorengifte. (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 87, Zaragoza, 1920/21.)

Die Wirkung der Gifte auf Pd- und Pt-Sole wird an der zersetzten Menge H_2O_2 gemessen. Er führt die Giftigkeit von KCN , Hydrazinhydrat und -sulfat auf die reduzierenden Eigenschaften dieser Substanzen zurück. Da er nun findet, daß O_2 und Cl_2 auch giftig wirken, nimmt er ebenfalls bei diesen Oxydationsmitteln reduzierende Eigenschaften an! R. I. u. A. K.

Gregorio Rocasolano, A de, Verschiedenartigkeit der katalytischen Wirkung in heterogenen und mikroheterogenen Systemen. (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 112, Zaragoza, 1920/21.)

Die Versuche erstrecken sich nur auf mikroheterogene Systeme. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht monomolekular; die Konstante K der monomolekularen Gleichung fällt mit zunehmender Zeit bei niedriger Temperatur, bleibt bei mittlerer Temperatur in einem mittleren Gebiet konstant und nimmt bei höherer Temperatur zu. Pt- und Pd-Sol zeigen verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Veränderung von K. R. I. u. A. K.

Gregorio Rocasolano, A de, Studien über die Entwicklung kolloider Systeme. (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 49, Zaragoza, 1920/21.)

Die zeitliche Veränderung von stabilen und instabilen Solen wird durch Leitfähigkeit, Viskosität (mit elf Dezimalen!) und katalytischer Wirkung auf die Zersetzung von H_2O_2 gemessen. Die Kurven sind so zickzackförmig, daß ein Unterschied zwischen experimentellen und methodischen Fehlern und wirklicher zeitlicher Änderung nicht erkennbar ist. R. I. u. A. K.

Holmes, H. N., Die Bildung von Kristallen in Gelen. (Journ. of Phys. Chem. 21, 709, 1917.)

Rhythmische Bänderungen und dabei Kristallzüchtungen bei Doppelzersetzen, namentlich in SiO_2 -Gelen, die aus Wasserglas mit verschiedenen Säuren bereitet worden waren. Verf. konnte meist auf die von H a t s c h e k vorgeschriebene Reinigung des SiO_2 -Sols durch Dialyse verzichten, weil er die neben der SiO_2 entstandenen Salze zu den Umsetzungen benutzte.

Kristalle von Silbersulfat oder -azetat von 2 oder 3 cm Länge können in SiO_2 -Gallerte in wenigen Tagen erhalten werden. R. E. Lg.

Jaeger, F. M., u. J. H. de Boer, Kolloide Schwefelverbindungen des Rutheniums. (Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 23, Nr. 1, 1920. — Recueil d. Trav. Chim. d. Pays-Bas. 40, 162, 1921.)

Bei 0°, nicht bei höherer Temperatur, erhält man durch Mischung eines Salzes des 4-wertigen Ru mit frischem Schwefelammon ein dunkelgrünes Sol von RuS_2 . Beim Stehen oder Dialysieren entsteht durch Oxydation ein beständigeres rotes Sol von Ru_4S_{10} , Gelatine oder Gummiarabikum erhöhen die Stabilität des grünen Sols nicht. Die Teilchen des grünen Sols sind negativ, diejenigen des roten Sols positiv geladen. R. E. Lg.

Loeb, J., Das Donnan-Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. I. Membran-Potentiale. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 667, 1921.)

Loeb hatte festgestellt, daß eine meßbare Potentialdifferenz auftritt, wenn man eine Proteinlösung durch eine Kollodiummembran von einer wässrigen Lösung trennt. Gelatinechlorid ladet sich positiv, ein Metallgelatinat negativ. Der Umkehrpunkt liegt beim isoelektrischen Punkt. Diese Potentialdifferenz wechselt in ähnlicher Weise wie der osmotische Druck, die Quellung und die Viskosität bei Zugabe von Neutralsalzen, bei Änderung der H-Ionenkonzentration oder bei einem Valenzwechsel des Ions, das mit der Gelatine verbunden ist.

F. G. Donnan (Journ. Chem. Soc. 115, 1313, 1919) hatte auf die eine Seite einer Membran Gelatinechlorid, auf die andere Seite gelatinefreie HCl von der gleichen pH gebracht. Es stellte sich ein Gleichgewicht ein, wenn ein Teil der HCl von der Gelatineseite auf die andere Seite übergetreten war. (Es muß nicht notwendigerweise ein Kolloid sein. Es kann auch ein Kristalloid sein, dessen eines Ion die Membran nicht zu durchdringen vermag.)

Diese ungleiche Verteilung der Säure (oder anderer Kristalloide) auf den beiden Seiten der Membran erklärt die oben erwähnte Ladung.

Nur die Valenz des mit dem Protein verbundenen Ions ist von Einfluß auf den osmotischen Druck. Gelatinechlorid (oder -nitrat oder -azetat) hat bei gleicher pH und Gelatinekonzentration nicht den doppelten, sondern den vier- bis sechsfachen osmotischen Druck wie Gelatinesulfat. Auch dies erklärt sich nach Loeb durch Donnan's Gleichgewicht. R. E. Lg.

Loeb, J., Donnan's Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. II. Osmotischer Druck. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 691, 1921.)

Mit zwei geringfügigen Ausnahmen stimmen die beobachteten Kurven des osmotischen Drucks von Gelatinelösungen von verschiedenem pH überein mit denjenigen, welche sich berechnen lassen aus Donnan's Theorie. R. E. Lg.

Loeb, J., Donnan's Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften der Proteine. III. Viskosität. (Journ. of Gen. Physiol. 3, 827, 1921.)

Bei frisch hergestellten Gelatinelösungen wechselt die Viskosität unter dem Einfluß der pH in gleichem Sinne wie die Quellung, der osmotische Druck und das elektromotorische Verhalten. Dagegen ist die (bei gleichen Verhältnissen viel niedrigere) Viskosität von Lösungen kristallinischen Eialbumins praktisch unabhängig von der pH (oberhalb 1,0). Dieser Unterschied scheint damit zusammenzuhängen, daß Eialbumin im

Gegensatz zur Gelatine bei niedrigen Temperaturen keine Neigung zur Gallertbildung zeigt.

Suspensionen von fein gepulverter Gelatine in Wasser zeigen eine etwas höhere Viskosität als Gelatine-lösungen von der gleichen Konzentration. Der Einfluß der pH ist wie bei letzteren. Das von der festen Gelatine in den Suspensionen eingenommene Volumen verändert sich mit der pH im gleichen Sinne wie die Viskosität. Der Einfluß der pH auf das von den Gelatinekörnern eingenommene Volumen läßt sich zurückführen auf die Ausbildung eines Donnan-Gleichgewichts zwischen den Körnern und der umgebenden Flüssigkeit. R. E. Lg.

Loeb, J., **Chemisches und physikalisches Verhalten von Kaseinlösungen.** (Journ. of Gen. Physiol. 3, 547, 1921.)

Wie bei Gelatine und Eialbumin sind auch beim Kasein die Kräfte, welche die Beziehung zwischen Protein und Säuren oder Alkalien schaffen, die gleichen primären Valenzkräfte, welche die Reaktion von Säuren und Alkalien mit Kristalloiden bewirken. Nur die Valenz des mit dem Protein verbundenen Ions ist bestimmend für die physikalischen Eigenschaften des Ions. R. E. Lg.

Weiser, H. B., **Der physikalische Charakter von gefällttem Bleimolybdat und dessen Bedeutung für die Bestimmung von Molybdän und Blei.** (Journ. Physik. Chem. 20, 640, 1916.)

In 250 ccm Flüssigkeit entsteht eine kolloide Lösung von Bleimolybdat bei Mischung von 0,502 g Bleiazetat (oder 0,450 g Bleinitrat) mit 0,3 g Ammoniummolybdat. Das blauweiße Sol aus dem Azetat ist höher dispers als das gelbweiße aus dem Nitrat. Zu ersterem muß man mehr HNO_3 zufügen, um es auszuflocken, als zu letzterem. Ein Niederschlag von PbMoO_4 kann durch einen geringen Ueberschuß von Molybdat-Ion peptisiert werden, nicht aber durch Pb -Ion. R. E. Lg.

Arbeiten über

Methoden, Apparate und Analyse.

Boresch, K., **Die wasserlöslichen Farbstoffe der Schizophyteen.** (Biochem. Zeitschr. 119, 166, 1921.)

Einzelne der Farbstoffe ließen sich nur durch Kapillaranalyse trennen: Verschieden weites Wandern im Filtrierpapierstreifen, oder wiederholtes Durchlaufenlassen des Gemisches durch Papierfilter, wobei der eine Farbstoff durch stärkere Adsorption zurückgehalten wurde. R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., **Die Beurteilung des Adsorptionsvermögens von Kohle.** (Pharm. Weekbl. 57, 630, 1920.)

Im allgemeinen ist die Regel von Freundlich richtig, daß wenn für eine Kohlenart die Adsorption von $A > B > C$, diese Reihenfolge auch für andere Kohlenarten gilt. Allerdings gibt es einige Ausnahmen [die sich besonders in letzterer Zeit vermehrt haben].

Neben dem Dispersitätsgrad spielen hauptsächlich die Verunreinigungen eine Rolle. Rosenthaler u. Türk (Arch. Pharm. 244, 517, 1906) hatten schon festgestellt, daß nicht die aschenreichste Kohle am schlechtesten zu adsorbieren brauche.

Kolthoff fand ein Adsorptionsvermögen aus wässrigen Lösungen bei Blutkohle Merck $>$ vegeta-

bilische Kohle = Carbo animalis $>$ Baktonat $>$ Norit. (Alles bezogen auf wasserfreie Kohle.)

Von der Benutzung der Jodprobe wird abgeraten, da Jod selbst nicht adsorbiert wird. Die organischen Farbstoffe sind meist viel zu unrein, als daß man darauf ein Prüfungsverfahren aufbauen könnte. Alkaloide und die meisten Schwermetalle werden zu gering von Kohle adsorbiert.

Kolthoff empfiehlt die Methoden mit Sublimat (Gehaltsbestimmung mit der Zyanwasserstoffmethode), oder mit Phenol (bromometrisch bestimmt nach Koppeschaar). R. E. Lg.

Arbeiten über

Mineralogie und Agrikulturchemie.

Kaiser, E., **Bericht über geologische Studien während des Krieges in Südwestafrika.** (Abh. d. Gießener Hochschulg. 2, 1, 1920.)

Auffinden von Achaten in den Hohlräumen mannigfacher Gesteine: Gneiß des Grundgebirges, Sandsteine, Dolomit, Kalk- und Tonschiefer des Kambrium, verschiedensten Eruptivgesteinen. [Nach persönlicher Mitteilung des Verf. wurden auch gallertige Vorstufen aufgefunden.] R. E. Lg.

Kaiser, E., **Studien während des Krieges in Südwestafrika.** (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 72, 50, 1920.)

Interessante Beispiele für die Entstehung von Kalkkrusten durch den kapillaren Aufstieg der Salzlösungen im Boden. R. E. Lg.

Pfaff, F. W., **Zur Entstehung einiger Eisenervorkommen auf dem Fränkischen Jura.** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 28, 165, 1920.)

„Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Eisensalz von Quarzsand und amorpher Kieselsäure wie Kieselgur usw. stark adsorbiert wird.“ Eine Schicht von 30 cm Höhe aus reinem (mit HCl ausgewaschenem) Quarzsand und Kieselgur hielt Eisenoxydul- wie Oxydsalze fast vollständig zurück. Dabei entstand ein Eisensalz, das 95 Proz. Eisenoxyd und 5 Proz. in HCl lösliche SiO_2 enthielt.“ [Wieviel kann dabei Adsorption sein? Bei Verwendung von Ferrosalzen wird die beim Durchsickern eintretende Oxydation und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung von Einfluß auf die Zurückhaltung sein. Aber darüber fehlen nähere Angaben. Ref.]

„Es ist des weiteren bekannt, daß von Tonerde adsorbierte Lösungen durch Ca- und besonders Mg-Lösungen hieraus wieder verdrängt werden.“

Derartige Verdrängungen des Eisens aus den Tonen und sein Wiederabsatz in den SiO_2 -Gesteinen oder Sanden sollen jene Erzlager erzeugt haben. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Llanas Aguilaniedo, J., **Veränderung der katalytischen Wirkung der Invertase als Funktion des Atomgewichts der vorhandenen Ionen.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquimicas Vol. I, S. 98, Zaragoza, 1920/21.)

Verf. schließt aus Versuchen mit Rohruckerinversion, daß im allgemeinen der Einfluß zugesetzter Salze mit zunehmenden Atomgewicht vermindert wird. Dabei wird gefunden, daß Alkalimetalle die Wirkung erhöhen, Erdalkalimetalle, Al und Fe die Wirkung herabsetzen. R. I. u. A. K.

Llanas Aguilaniedo, J., **Einfluß der Menge vorhandener Ionen und die katalytische Wirkung der Invertase.** (Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas Vol. I, S. 129, Zaragoza, 1920/21.)

Es ergibt sich eine optimale Konzentration von KCl auf die katalytische Wirkung. Im „elektrischen Feld“ (Elektrolyse) von 50–60 Volt zeigt sich nach 22 Stunden fast völlige Aufhebung der Wirkung der Invertase. R. I. u. A. K.

Hueck, W., **Ueber das Mesenchym. Die Bedeutung seiner Entwicklung und seines Baues für die Pathologie.** (Beitr. z. pathol. Anat. 66, 330, 1920.)

Wenn man bei dieser interessanten Arbeitshypothese bedauert, daß naheliegende Kolloidprobleme nicht wenigstens gestreift werden, wenn man sieht, wie sich Hueck's Blick nur auf das eigentliche Anatomische richtet, so kommt es einem wieder zum Bewußtsein, daß man auch viele Forscher nach dem Dispersitätsgrad, den sie hauptsächlich beachten, einteilen könnte. —

„Jede Membran entsteht von allem Anfang als solche und nicht durch Verschmelzen von Fibrillen oder dergleichen.“ Aus ihrer Bildung aus „protoplasmatischen Schwammanteilen“ muß man auf das stete Vorhandensein von Poren schließen.

Blutzellen entstehen aus dem indifferenten, mesenchymalen Gewebe, indem sich Protoplasma um den Kern herum verdichtet. Durch Vakuolenbildung ringsum trennt sich dann die Zelle vom übrigen Mesenchymnetz ab. Hier, und auch bei Hueck's Theorie der Blutgefäßbildung wird der Kolloidchemiker an Schrumpfungsvorgänge denken. [Dem Ref. schienen allerdings eigene derartige Gedanken, welche er in seinen „Beitr. z. e. Kolloidch. d. Lebens“ S. 17 ausgesprochen hatte, doch zu weitgehend.]

Kollagene und elastische Fasern entstehen nach Hueck beide „auf der gleichen, einheitlichen, aber chemisch noch indifferenten morphologischen Grundlage. Diese kann sich nachträglich, wahrscheinlich auf Grund verschiedener mechanischer Inanspruchnahme, entweder mit Kollagen oder mit Elastin imprägnieren.“

Von Diffusionen in Gelen würde der Kolloidchemiker reden, wo Hueck sagt, daß der Saftstrom die Bindesubstanzen (jenseits der Blut- und Lymphgefäße) gleichmäßig durchdringt. Auch für seine Anschauungen über die Alterungserscheinungen im Bindegewebe könnte eine Bezugnahme auf die Kolloidchemie fruchtbringend sein. R. E. Lg.

Lesser, E. J., **Die räumliche Trennung von Glykogen und Diastase in der Leberzelle.** (Biochem. Zeitschr. 119, 108, 1921.)

Hypertonische Lösungen (NaCl oder Na₂SO₄) wirken bei der Durchströmung auf die Froschleber zuckertreibend, weil sie der Leber Wasser entziehen. Nach Lesser's Ansicht wird durch diese Entzerrung der Zellkolloide die räumliche Trennung (der Diffusionsweg) zwischen Diastase und Glykogen verkürzt. Ferner sei es möglich, daß infolge Verkleinerung von Oberflächen adsorbierte Diastase frei wird. Jedenfalls handele es sich nicht um eine einfache Ausschwemmung von Zucker, sondern um eine kolloidmechanisch eingeleitete Erhöhung der diastatischen Wirksamkeit. R. E. Lg.

Sogen, J., **Die Veränderungen der biologischen und anderen Eigenschaften der lange überlebenden roten Blutkörperchen.** (Tohoku Journ. of exp. Med. 1, 367, 1920.)

Unter dem Einfluß der im Blut entstehenden CO₂ nimmt das Volumen vom 10. bis 30. Tage zu. Vom 40. Tage an Schrumpfung. Gleichzeitig Zu- und Abnahme der Viskosität. R. E. Lg.

Spiro, K., **Ueber Kalzium-Kalium-Wirkung.** (Schweiz. Mediz. Wochenschr. 1921, Nr. 20.)

Es ist fraglich, ob man die ganze Differenz der Ioneneinflüsse im Sinne von Hofmeister allein physikalisch durch Quellungseinflüsse erklären kann. Nach P. Pfeifer wirken auf Aminosäuren einzelne Salze, z. B. CaCl₂, ausgesprochen löslichkeitserhöhend, andere wie KCl umgekehrt. Darauf aufbauend ein Versuch des Verf.: Aus einer gesättigten Lösung von Leuzin wurde durch Tierkohle bei Gegenwart von CaCl₂ weniger adsorbiert, bei Gegenwart von KCl mehr als aus rein wässriger Lösung.

Siegfried u. a. haben echte chemische Valenzbindungen des Glykokolls mit CO₂, Zuckerarten usw. festgestellt. Daneben kommen (nach Löffler und Spiro) auch Nebervalenzen in Betracht, z. B. bei der Steigerung des sauren Charakters von Glykokoll durch Alkoholzusatz. Auch bei der Erklärung der antagonistischen Wirkung des Ca und K könnte man daran denken, daß sie indirekt z. B. durch Bindung der Nebervalenzen und durch Bildung komplexer Moleküle (je nachdem sie mehr an den basischen oder sauren Teil des Ampholiten gebunden sind) die saure oder alkalische Reaktion verändern. Tatsächlich ergab eine Bestimmung nach der Gaskettenmethode:

| | |
|--|---------|
| Glykokoll molar | pH 6,15 |
| „ „ + mol. CaCl ₂ | 5,54 |
| „ „ + „ KCl | 6,28 |
| CaCl ₂ molar für sich | 6,23 |
| KCl „ „ „ | 6,47. |

Diese Resultate wurden auch mit der Indikatorenmethode bestätigt. Durch Zusatz bestimmter Neutralsalze zu Aminosäuren wird also der H- (OH-) Ionengehalt der Lösungen geändert, also der isoelektrische Punkt des Ampholyten verschoben. Dadurch wird auch verständlich, weshalb das sauermachende Ca so häufig ein Antagonist der OH-Ionen ist. [Hier liegt eine viel primitivere Deutung, nämlich durch Wegnahme von OH-Ionen aus der Lösung durch Ca näher. Ref.] „Gerade dort, wo die Hydroxylionen (meist durch Begünstigung der O-Aufnahme oder Beeinflussung der Oberflächenspannung) physikalische Vorgänge fördern, finden sie in den Ca-Salzen einen echten Antagonisten, etwas, das man z. B. als Dichtung und Verfestigung der Zelloberfläche durch Ca und als Beeinflussung der Kittsubstanz durch OH-Ionen bezeichnet hat. (Loeb).“ — Sehr kleine Differenzen im H-Ionengehalt können für den Organismus von vitaler Bedeutung sein. So liegt nach Winterstein für den Atmungsapparat, nach Fleisch für den Gefäßapparat der Wirkungsbereich der Reizwirkung der CO₂ zwischen 3 und 10 Volumprozent.

Gibt man einem Froschherzen erst ein K-, dann ein Ca-Salz, so hebt Ca die durch K erzeugte Sympathikusreizung auf. Man erhält fast genau die vorherige Kurve. Bei umgekehrter Reihenfolge überwiegt jedoch bei weitem die K-Wirkung. Wenn hier a + b nicht = b + a ist, so erklärt sich dies durch Verschwinden von Ca-Ionen aus der Lösung. (Nach Rona Bildung von kolloidem Kalziumbikarbonat im nativen Serum, oder vielleicht Zusammentritt mit den Eiweißkörpern des Herzens zu Proteinverbindungen.) Später

zugefügte K-Ionen fanden also das Ca in der Lösung nicht mehr vollständig vor.

Auch bei pharmakologischen Wirkungen ist der Antagonismus Ca—K von Bedeutung: Bei Abwesenheit des Ca sieht man gar keine Adrenalinwirkung, während umgekehrt bei K-Abwesenheit das Adrenalin stark ino- und chronotrop wirkt. In der Locke-Lösung sollte der Faktor K und Ca = 2,60 sein. Das Verhältnis der einwertigen zu den zweiwertigen Ionen darin sei = 60:1, weil z. B. bei der Ausflockung von Kolloiden meist 60 einwertige Ionen so stark wirken wie ein zweiwertiges, sich also so wohl in der Lage halten können. R. E. Lg.

Warburg, O., **Physikalische Chemie der Zellatmung.** (Biochem. Zeitschr. 119, 134, 1921.)

Untersuchungen, die nicht allein von Bedeutung für die Erklärung der Zellatmung sind, sondern die auch Licht werfen auf die Wirksamkeit der zu Adsorptionszwecken verwendeten Kohlearten, namentlich auf die Bedeutung der „Verunreinigungen“ der letzteren. (Vergleiche die Referate über Harred, Herbst u. a.)

Nach Glaessner und Suida (Ann. d. Chemie 357, 95, 1907) ist Merck'sche Tierkohle ein kompliziertes Gemisch. Eine Probe enthält: C 70 Proz., H 1,7 Proz., N 7,2 Proz., O (S) 14,7 Proz. Asche 6,4 Proz. Eine von Warburg hergestellte Kohle aus Benzoesäure war viel reiner: C 96 Proz., H 0,6 Proz., O 3,4 Proz. Asche nicht wägbar. — Während Blutkohle 0,026 Proz. Fe enthielt, war in Benzoessäurekohle nur $\frac{1}{20}$ davon enthalten, nämlich 0,0013 Proz.

Adsorptionsversuche damit bestätigen das schon von anderen Forschern behauptete verschiedene Verhalten. Zwar wird von Bernsteinsäure und Amylalkohol gleich viel adsorbiert. Zystin und Methylenblau werden aber von Blutkohle besser adsorbiert. (Bei Methylenblau ist es eine ganz andere Größenordnung.) Azeton wird von Benzoessäurekohle besser adsorbiert.

Neben der Adsorption spielt bei den Zystin-Ver suchen die Oxydationsbeschleunigung durch die Kohle eine wichtige Rolle. Hierfür ist der geringfügige Fe-Gehalt, der die Adsorption gar nicht beeinflusst, allein maßgebend. Der Benzoessäurekohle können die Eigenschaften der Blutkohle gegeben werden. Aber es genügt nicht, daß man ein Eisensalz sich aus wässriger Lösung darauf adsorbieren läßt. Man muß solche Kohle nachträglich noch glühen und so in die „richtige Form“ bringen. (Vollkommen Fe-freie Kohle konnte Warburg überhaupt nicht herstellen. Cu hatte hier keinen Einfluß auf die O-Uebertragung.)

Warburg stellt sich die Kohleoberfläche als ein Mosaik von Fe-haltigen und Fe-freien Bezirken vor. Letztere überwiegen bei weitem. Beide adsorbieren gelöste Stoffe aus wässrigen Lösungen. Narkotika und Aminosäuren werden von beiden Bezirken adsorbiert, Blausäure infolge ihrer „Affinität zu Schwermetallen“ [wobei jedoch ausdrücklich betont wird, daß es sich nicht um eine chemische Bindung handelt] vorwiegend von den metallhaltigen Bezirken. Schwerverbrennliche Stoffe, wie Aminosäuren, verbrennen nur an den metallhaltigen Bezirken.

Bringt man an eine zystinbeladene Kohle Blausäure, so wird das Zystin von den Fe-haltigen Stellen verdrängt und damit seine Oxydation gehemmt. Dazu genügt eine sehr geringe Menge Blausäure. Narkotika müßten in viel größerer Menge vorhanden sein, um den gleichen Effekt zu bewirken, weil sie nicht bevorzugt

an den Fe-haltigen Stellen adsorbiert werden, sich also gleichmäßig auf der ganzen Kohle verteilen.

Aus einem Gemisch von Aminosäure und Narkotikum wird weniger Aminosäure adsorbiert. Vorher adsorbierte Aminosäure wird vom Narkotikum von der Kohleoberfläche verdrängt. —

Dies sind Modelle für die Zellatmung und ihre Beeinflussungen: Versuche an einer Suspension der festen Bestandteile aus Vogelerthrozyten, deren Membranen durch Abkühlung auf -80° zersprengt worden waren. An diesen zeigte es sich, daß die ganze Atmung an die festen Bestandteile gebunden ist. Letztere wirken wie Kohle adsorbierend. Narkotika vermögen Aminosäuren davon zu verdrängen, weil sie stärker adsorbiert werden. Dadurch hemmen sie die Atmung der Zellsubstanzen um so mehr, je stärker sie adsorbiert werden. Auch hier ist die Oxydationsbeschleunigung eine Eisenkatalyse. Blausäure wirkt wie bei der Kohle.

Nicht bei dem Kohlenmodell, wohl aber bei der lebenden Zelle erscheint die freie Energie der Verbrennung der Aminosäuren zum Teil als Arbeit. Ein entferntes Analogon ist vielleicht die Bewegung eines Hg-Tropfens in Chromsäurelösung (Paalow 1858), wobei die durch die Oxydation veränderten Kräfte der Oberflächenspannung Arbeit leisten. R. E. Lg.

Zwaardemaker, H., **Ueber die Bedeutung der Radioaktivität für das tierische Leben.** (Ergebn. d. Physiol 19, 326, 1921.)

Wird ein Bakterium von α -Teilchen getroffen, so „findet die Uebertragung einer elektrischen Ladung statt. Diese kann, in einen kolloiden Komplex gelangend, bloß durch die Ionenwanderung von Ort und Stelle kommen. Wahrscheinlich wird ein plötzliches Ueberschlagen einer von den anwesenden Ionen gänzlich unkompensierten Ladung eine Katastrophe im Leben der Bakterien bedeuten, die zur Entwicklungshemmung führt.“

Feststellung eines Antagonismus für das isolierte Froschherz bei radioaktiven Stoffen zwischen K, Rb, Cs (und β -Strahlung) einerseits, Ur, Th, Niton (Emanation), Ra, Jonium andererseits. Alle ermittelten Gleichgewichte zwischen diesen „liegen auf Linien, die an Adsorptionslinien erinnern“.

Kolloide Thoriumhydroxyd-Lösung wurde hergestellt durch Fällung von kochender Thoriumnitrat-Lösung mit Ammoniak, Auswaschen des letzteren, Kochen des Niederschlags mit sehr langsam zugefügter HCl. Ersetzt man durch dieses Sol das K in einer Ringerlösung, so tritt erst nach 12 Stunden eine Ausflockung ein. Zusatz einer geringen Menge Gelatine (die bei den Versuchen mit dem isolierten Froschherz unschädlich ist) kann 0,002 Proz. kolloides Thoriumhydroxyd 14 Tage in Ringerlösung in Schwebe halten.

Ähnlich wird ein (Th-haltiges) kolloides Ioniumhydroxyd hergestellt. In Ringerlösung ist dieses Sol sehr unbeständig und läßt sich durch Gelatine nicht schützen. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Bauchwitz, M., **Ueber Diffusionsvorgänge in den harten Zahnschubstanzen.** (Deutsche zahnärztl. Wochenschr. 24, 351, 1921; Zahnärztl. Rundsch. 31, 645, 1921.)

Kariesfreie Rinder- oder Menschenzähne wurden am foramen epicale aufgemeißelt und ein mit 20 Proz. KJ zu füllendes Kapillarröhrchen einzementiert. Dann

wurde der Zahn in physiol. NaCl-Lösung eingehängt. In letzterer konnte nach einigen Tagen mittels Persulfat und Stärke eine Bläuung durch Jod nachgewiesen werden. (Entweder war Schmelz oder Dentin vorher mit einer Wachsschicht bedeckt worden.) „Farbstofflösungen dringen nicht so rasch durch wie Kristalloide.“ Selbst für ein Kolloid wie das Behring'sche Diphtherie-Serum sollen Dentin und Schmelz durchlässig sein. Ein Versuch mit Bazillus pyocyaneus gibt Anlaß zu der erstaunlichen Bemerkung, „daß dieser Bazillus mit größter Wahrscheinlichkeit Schmelz und Dentin diffundiert.“ [Schmelz ist meist von minimalen Spalten durchsetzt.] R. E. Lg.

Gürber, A., Ueber Lokalanästhetika. (Deutsche Zahnärztl. Wochenschr. 24, 347, 1921.)

Bei der Injektion der Anästhetikumlösung können die osmotischen Verhältnisse der betroffenen Gewebsflüssigkeit wesentliche Veränderungen erleiden und Schrumpfung oder Quellung der Gewebszellen die Folge davon sein. Die dadurch bedingten örtlichen Gewebsschädigungen sucht man durch Verwendung isotonischer Lösungen zu verhindern. Nun lassen sich aber solche theoretisch gar nicht herstellen. Denn das Lokalanästhetikum dringt in den Protoplasten ein. (Sonst würde es ja auf diesen nicht wirken können.) Es kann also nur während der Zeit des Eindringens osmotischen Druck ausüben. Seine Mischung mit 0,9 Proz. NaCl ist zwar nach einiger Zeit isotonisch, gleich nach der Injektion aber hypertonisch, also Schrumpfung bewirkend. Nähme man dagegen nur so viel NaCl, um die Lösung mit dem Anästhetikum isomolekular zu machen, so wäre die Lösung nach kurzer richtiger Wirkung bald hypotonisch, also Quellung bewirkend.

Gürber ließ durch Meiss (Dissert. Marburg 1921) feststellen, daß der 0,9 prozentige NaCl-Gehalt richtiger ist. Wurden in solcher (bzw. mit isotonischer Ringerlösung) die Anästhetika aufgelöst, so schrumpften darin Rinder-Erythrozyten nicht, auch nicht anfangs. Sie quollen vielmehr. Erst bei hohen Konzentrationen (bei Novokain von 5 Proz., bei Kokain von 4 Proz. an) war anfangs etwas Schrumpfung zu beobachten, die aber auch später in Quellung überging. (Hierbei zeigte sich auch Hämolyse. Am stärksten bei Alypin, am schwächsten bei Novokain, was auch die praktische Erfahrung zu bestätigen scheint, daß das Novokain bezüglich der Möglichkeit örtlicher Gewebsschädigung das harmloseste ist.)

Fernerhin versucht Gürber eine kolloidchemische Deutung jener Alkaloidwirkungen überhaupt: „Das eigentliche Wesen der Lebensäußerung ist physikalischer Art und besteht in Quellung und Entquellung, Oberflächenänderungen, Ionenwanderungen und damit verknüpften elektrischen Gegensätzen und Ausgleichen, sowie in osmotischen Vorgängen.“ Aus den eigentlich chemischen Ab- und Aufbauvorgängen resultiert in der Hauptsache nur die Betriebskraft. — Wenn sich Alkaloide und Protoplasmaeiweiß verbinden, so kann dadurch je nach dem verwendeten Alkaloid eine Quellung oder Verfestigung des Eiweißes eintreten. Aber der Dispersitätsgrad kann auch unbeeinflusst bleiben. „Manche Befunde sprechen dafür, daß eine Dichtung der Kolloide zur Lähmung, eine Lockerung zur Erregung führt, während ein Alkaloid da unwirksam sein müßte, wo es keine Aenderung des Kolloidzustandes zur Folge hat.“ Stützen für diese Anschauung erblickt Gürber in Versuchen von Somborn (Dissert. Marburg 1918) über die Aufhebung der Nervengiftwirkung des Thymols durch Novokain.

[Von Novokain, Kokain usw. sollte man danach eine „Dichtung“, d. h. eine Entquellung der Zellkolloide erwarten. Aber es bewirkte in Isotonischer Ringerlösung schließlich immer ein Größerwerden der Erythrozyten. Man darf vielleicht letztere nicht schlechthin als Quellung bezeichnen. Da das Novokain in die Zelle eingedrungen ist, kann diese hypertonisch geworden sein, also Wasser in sich hineinziehen. Letzteres braucht nicht unbedingt in die Zellkolloide eingelagert zu werden. Es wäre nicht ganz ausgeschlossen, daß letztere trotz der (nur) osmotischen Wasseranreicherung in der Zelle dichter zusammenträten.] R. E. Lg.

Keefer, N. D., Pepsin-Adsorption auf Tierkohle. (Amer. Journ. of Pharm. 92, 160, 1920.)

Tierkohle zu einer Pepsin-Salzsäurelösung. Das Filtrat ist ohne verdauende Wirkung auf Albumin, da das Enzym auf der Kohle adsorbiert ist. Deshalb erklärt (auch) Keefer die gleichzeitige Anwendung von Pepsin und Tierkohle als einen Fehler.

R. E. Lg.

Koneffke, K. L., Die H-Ionenkonzentration des Speichels als kariesätiologisches Moment. (Zeitschr. f. Stomatologie 19, Heft 5/6, 1921.)

Kolorimetrische H-Ionen-Bestimmung nach Michaelis. Es wurde bedacht, daß die amphoteren Kolloide (Eiweiß und dessen Abbauprodukte) des Speichels durch Farbstoffadsorption störend wirken könnten. Dieser Fehler, welcher bei Indikatoren der Azogruppe (besonders Kongorot) erheblich sein würde, konnte durch Verwendung von p-Nitrophenol und Neutralrot umgangen werden. R. E. Lg.

Koneffke, K. L., Die salivatorischen Momente der Kariesätiologie. (Zeitschr. f. Stomatologie 19, Heft 8, 1921.)

„Die eigentliche Erhärtung, d. i. die Mineralisation des beim Durchbruch noch halbflüssigen Schmelzes ist als von außen [vom Speichel] her stattfindend zu betrachten.“ — Dieser Satz stützt sich hauptsächlich auf Andresen's Remineralisationsversuche (Koll.-Zeitschr. 29, 58, 1921). [Andresen's Erfolge sind durchaus nicht allgemein anerkannt. Es glückte dem Ref. nicht, durch Auftragung von Andresen's Pulver auf eine Gelatinegallerte in letzterer einen Kalkniederschlag zu erzeugen. — Als Beispiel dafür, daß der Gedanke an Diffusionsvorgänge in den Gelen der tierischen Gewebe auch einmal zu Uebertreibungen führen kann, diene der folgende Ausspruch:] „Es besteht zwischen dem Zahnschmelz und solchen Flüssigkeiten, die feste Bestandteile in gelöstem Zustande enthalten, eine außerordentlich starke osmotische Kraft. Der Zahnschmelz wirkt hierbei als Lösungsmittel, die Cuticula dentis als osmotische Membran und der Speichel als Lösung.“ — Es wird durch solche osmotische Momente der Widerspruch zu erklären versucht, daß sowohl bei vermehrter wie bei verminderter Speichelmenge die Neigung zu Karies zunimmt. In ersterer ist die H-Ionenkonzentration vermehrt, in letzterer vermindert.

[In einem späteren Bericht rechnet Koneffke richtig mit einer Säurediffusion durch das Schmelzoberhäutchen. Aber er nimmt dann an, daß auf dem Zahn abgelagertes Dextrin (unvollständig abgebaute Stärke) „einerseits die Säureosmose durch Abhalten des Speichels zu schützen und anderseits weitere Säureretentionen zu veranlassen weiß“. Ferner, daß „-Oxypropionsäure Fluorwasserstoffsäure aus dem Fluor-

kalzium des Schmelzes frei macht, die dann das membranöse Schmelzoberhäutchen zerstört!]

R. E. Lg.

Lillie, R. S., G. H. A. Clowes u. R. Chambers, Ueber das Eindringen von Dichloräthylsulfid (Senf-gas) in Meeresorganismen und den Mechanismus seiner zerstörenden Wirkung auf das Protoplasma. (Journ. Pharmacol. a. Exp. Therap. 14, 75, 1919.)

Ein scheinbar ganz spezieller Fall, und doch von allgemeinerer Bedeutung, als die Verf. ihn darstellen. Tatsache ist, daß das im Meerwasser gelöste Gas als solches in das tierische Gewebe eindiffundiert und daß es (erst) dort unter HCl-Bildung: $(C_2H_4Cl)_2S + H_2O = (C_2H_4OH)_2S + 2HCl$ zerfällt. Die an Asterias-Eiern mit Neutralrot intravital nachweisbare Säurebildung innerhalb der Zellen hat dann die bekannten Folgen. —

[So sollen manche Heilmittel wirken: Erst gewissermaßen in maskierter Form eindringen, dann (erst) innerhalb der Zelle — möglichst erst innerhalb ganz spezieller Zellen — die wirksamen Bestandteile abspalten. Ein entfernter Vergleich scheint erlaubt: Mit Heilmitteln, die erst im Darm zur Geltung kommen sollen, und die man durch keratinierte Gelatine kapseln vor der Einwirkung des Magensaftes schützt. Ref.]

R. E. Lg.

Sollmann, T., Vergleichende Wirksamkeit der Lokalanästhetika. III. Anästhesie der Froshaut. (Journ. of Pharm. a. Exp. Therap. 11, 9, 1918.)

Bei äußerer Auftragung ist das Eindringungsvermögen von großer Bedeutung. Bei Zugabe von $NaHCO_3$ zu den Chlorhydraten des Kokains und Novokains wird dieses begünstigt. „Dies zeigt an, daß die freien Basen jener Alkaloide besser in die Haut und das Nervengewebe einzudringen vermögen.“ [Die Novokainbase ist unlöslich in Wasser. Ref.] R. E. Lg.

Sollmann, T., Vergleichende Wirksamkeit der Lokalanästhetika. V. Anästhesie der menschlichen Haut. Allgemeine Schlüsse. (Journ. of Pharm. a. Exp. Therap. 11, 69, 1918.)

Wirkt Alkali beim Auftrag eines Anästhetikums auf die Haut dadurch fördernd, daß es das Eindringungsvermögen verbessert (vergleiche auch die spätere Arbeit von W. Jacoby), so war zu erwarten, daß diese Wirkung bei subkutaner Injektion zurückträte. Tatsächlich fand Verf. bei Zugabe von 0,25 Proz. $NaHCO_3$ zu den subkutan injizierten Lösungen der Chlorhydrate von Novokain oder Kokain sogar eine Abschwächung der anästhesierenden Wirkung. R. E. Lg.

Schenk, P., Ueber den Einfluß der intravenösen Infusion hypertotonischer Natrium- und Kalziumchloridlösungen auf den Blutzuckerspiegel, die Diurese und die Durchlässigkeit der Nieren. (Zeitschr. f. d. ges. exp. Med. 12, 269, 1921.)

Starke NaCl-Lösungen lassen dabei Wasser aus dem Gewebe ins Blut treten und NaCl ins Gewebe. Letzteres kehrt mit fortschreitender Salzeliminierung des Blutes wieder ins Blut zurück.

Viele sind zu der Ansicht gelangt, daß Ca-Salze die Nierenfunktion direkt beeinflussen: Entweder durch Dichtung der Gefäßkapillaren (Chiari, Januschke, v. d. Velden), oder durch Aenderung der Permeabilität des Glomerulusepithels für Glukose (Ham-burger, Brinkman), oder durch Hemmung der Funktion der Epithelien der Tubuli contorti. — Hier liegen vergebliche Versuche vor, beim Menschen eine Beeinflussung der Durchlässigkeit der Niere für Zucker durch Injektion

großer $CaCl_2$ -Dosen nachzuweisen. Der Phloridzidiabetes, den v. Noorden, Belak u. a. als abnorm gesteigerte Nierenfunktion aufgefaßt hatten, läßt sich aber durch solche $CaCl_2$ -Gaben unterdrücken. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Tammann, G., Zur Deutung der Rekristallisation. (Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. 113, 163, 1920.)

Die für Flüssigkeitstropfen gültige Destillationshypothese, nach welcher die kleineren Tröpfchen an die größeren kristallisieren, kann für die Rekristallisation der Metalle nicht stimmen. Denn letztere beginnt damit, daß sich an der Berührungsfläche zweier Trümmer sehr viele außerordentlich kleine Kriställchen bilden. Nach der Destillationshypothese könnten Kristalle dabei höchstens bis zu 0,001 mm Kantenlänge eines Würfels wachsen. Die neue Erklärung ist: Zwei sich berührende Kristalle können nur dann miteinander im Gleichgewicht sein, wenn kristallographisch gleichwertige Gitternetzebenen beider Kristalle an der Berührungsstelle miteinander in eine Ebene fallen. Wird die Temperatur bis zum Beginn merklichen Platzwechsels der Atome oder Moleküle im Gitter gesteigert, so bilden sich neue Netzebenen mittlerer Orientierung an der Berührungsebene aus.

Bis zur Ausbildung eines einzigen Kristalls kommt es nicht wegen der Gegenwart von Membranen einer Zwischensubstanz. Metallstücke ohne Beimengungen konnten bisher nicht hergestellt werden. (Vgl. auch F. Mylius, *ibid.* 96, 237, 1916.) Eine Zwischenschicht aus elf Atomschichten einer oxydischen oder karbidischen Beimengung genügt, um die einzelnen Kristallite getrennt zu halten. R. E. Lg.

Zimmerli, F. P., Einfluß der Dicke einer Kupferschicht auf die Zementation des Stahls. (Metal Ind. 18, 361, 1921.)

Während C aus Holzkohle usw. beim Erhitzen in Fe eindiffundiert, geschieht dies bei Cu nicht. Eine 0,0002 Zoll dicke Kupferschicht auf dem Stahl genügt, um die Zementation zu verhindern. [In fast allen derartigen Fällen ist in der Praxis eine sehr erheblich viel dickere Membran nötig als die theoretisch hinreichende von molekularer Dicke. Das Kupfer wurde hier aus dem Zyanidbad niedergeschlagen. Die Membranbildung dürfte in diesen und verwandten Fällen keine vollkommene sein. Dazu wäre bei einem festen Material wahrscheinlich vollkommene Gitterstruktur und keine Reaktion mit der Unterlage notwendig. Ref.] R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Alexander, J., Ultramikroskopische Untersuchung von einigen Tonen. (Journ. Amer. Ceramic Soc. 3, 612, 1920.)

Ultramikroskopische Bestimmung der Verhältniszahlen der großen (= 0,025 mm), kleinen (= 0,005 mm) und kolloiden Teilchen in einer Anzahl von amerikanischen Tonen, die in der keramischen Industrie als Ersatz für deutsche verwendet werden sollen. Bei der kolloidchemischen Analyse ist neben dem Dispersitätsgrad besonders in Betracht zu ziehen die Gegenwart a) von Stoffen, welche gegen Ausflockung schützen, wie Alkalien und Humus und andere organische Stoffe, b) von ausflockenden Stoffen, wie Chloride, Sulfate, Eisensalze, Säuren, welche durch Oxydation, Hydrolyse,

Diffusionsverschiedenheiten im Ton vorhanden sind. Deren Wirkungen kompensieren sich in den Tönen mehr oder weniger. Lassen sich flockende Stoffe durch Auswaschen entfernen, so kann damit die Plastizität des Tons verbessert werden. R. E. Lg.

Bertrand, L., u. Ch. Boulanger, **Schnelle Bestimmung der relativen Porosität keramischer Erzeugnisse.** (La Céramique 23, Nr. 387, 1920. — Sprechsaal 53, 443, 1920.)

Läßt man Tetrachlorkohlenstoff statt Wasser sich in die Steinzeugplatten einsaugen, so braucht man dazu nur $\frac{1}{4}$ statt 24 Stunden. Sonst die übliche Bestimmung der Gewichts-differenz des trocknen und vollgesogenen Körpers. R. E. Lg.

Davis, H. E., **Die Wirkung der Dispersität des gebrannten Tonpulvers in Terracotta-Körpern.** (Journ. Amer. Ceramic Soc. 3, 641, 1920.)

Der von S. Giesjbeck (Trans. Amer. Ceramic Soc. 17) u. a. empfohlene Zusatz vermindert das Schrumpfen beim Trocknen und Brennen. Der Dispersitätsgrad muß ein ziemlich hoher sein, da gröbere Teilchen beim Brennen zerplatzen und so den Zusammenhalt vermindern. R. E. Lg.

C. de Vére, **Fischschuppentinktur.** (Kunststoffe 10, 181, 1920.)

Die bisher zur Herstellung künstlicher Perlen usw. verwendete ammoniakalische Suspension von Fischschuppen ließ sich nicht gut aufbewahren. Deshalb werden nach D. R. P. 322647 die Fischschuppen in Kollodium oder Zaponlack übergeführt und Films daraus gegossen, die bei Bedarf wieder in Lösung gebracht werden. R. E. Lg.

Lorenz, R., u. G. Haegermann, **Die Auf-findung eines Gleichgewichtes zwischen Zement und Kalkwasser.** (Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. 118, 193, 1921.)

In der Kurve, welche die Kalkabgabe von Zement an Wasser mit der Zeit ergibt, findet sich nach anfänglichem Aufstieg I eine horizontale Strecke II, auf welche dann wieder ein Anstieg III folgt. Beim Abbinden des Zements bilden sich bekanntlich Kristalle von Monokalziumsilikat und Trikalziumaluminat. Diese werden durch den Ueberschuß an reinem Wasser hydrolytisch gespalten, wobei Kalk als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung geht (= I). Dabei werden SiO_2 und $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ als Gele ausgeschieden. Diese adsorbieren Kalk aus der Lösung. Während II besteht ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Adsorption. Bei III überwiegt die Lösung wieder. R. E. Lg.

e) Färberei.

Walther, B., **Aus der Praxis des Tintenfabri-kanten.** (Chem.-Techn. Wochenschr. 5, 285, 1921.)

Die ehemaligen Suspensionen von Eisengerbstoff-verbindungen mit Gummiarabikum als Schutzkolloid sind längst verlassen, seit Leonhardi durch Zusatz von Säuren eine echte Lösung herstellte. Bei Verwendung von leimschwachem Papier kann ein Gummi-Zusatz noch angebracht sein. Das Problem der Verhinderung der Krustenbildung auf der Feder ist noch nicht vollkommen gelöst. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Sheppard, S. E., u. S. Sweet, **Die Erstarrungs- und Schmelzpunkte der Gelatinesorten.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 423, 1921.)

Apparat zur Bestimmung derselben: Eine Modi-fikation derjenigen, welche Flemming (Zeitschr.

physik. Chem. 41, 427, 1902) beim Studium der Erstarrung des SiO_2 -Sols benutzt hatte: Durchperlenlassen eines schwachen Luftstroms durch eine Gelatinelösung und Messung sich abkühlender Temperaturen, bis infolge der Gallertbildung kein Durchtritt der Luft mehr möglich ist. Oder umgekehrt. R. E. Lg.

Schmidt, F., **Verfahren zur Herstellung von Leim aus Hornsubstanz.** (Kunststoffe 10, 182, 1920.)

Erhitzung der Klauen, Hörner, Haare usw. in trockner Form (ev. gemischt mit trocknen Salzen) im Auto-klaven auf 250°. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textil-fasern, plastische Massen.

Allison, C. R. W., **Vulkanfäber.** (Chem. Met. Engin. 22, 1126, 1920.)

Beschreibung der Fabrikation dieses elektrischen Isoliermaterials: Baumwollumpenpapier wird in einem Bad von Zinkchlorid oberflächlich gelatiniert, zu Platten aufeinander gelegt, vom Ueberschuß des Salzes befreit, getrocknet, gepreßt und schließlich noch einer monatelangen Reifung unterworfen. R. E. Lg.

Blücher, H., u. E. Krause, **Leder- und Gummi-ersatz aus Hefe.** (Chem.-Techn. Wochenschr. 5, 268, 1921.)

Horn ist aus Hefe hergestellt worden durch Be-handlung mit Formaldehyd und Pressen bei höherer Temperatur. Leder- und gummiähnliche Produkte kann man erhalten aus 10 kg Hefenbrei von 50 Proz. Trockengehalt, 0,6 kg Teer, 1 kg Glycerin, 0,6 kg Leim. Dann Formaldehydbehandlung, Erhitzen, Pressen. R. E. Lg.

Oddo, B., **Das Absorptionsvermögen der Zello-lose und Nitrozellulose für Gas.** (Gazz. Chim. Ital. 49, 127. — Kunststoffe 11, 78, 1921.)

Dieses steigt bei der Zellulose, um so wasserlöslicher das Gas ist. Dekan- und Endekannitrozellulose absorbieren trockne HCl und SO_2 . R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Lenker, V., u. G. M. Bishop, **Einige Studien an Seifenlösungen. III.** (Journ. of Physic. Chem. 22, 95, 1921.)

Zur Spring'schen Theorie der Waschwirkung: Seifenlösung wurde durch verschiedene Kohlenpulver hindurchlaufen gelassen. Eine von CaCO_3 und Kalk-phosphat gereinigte Tierkohle adsorbierte mehr Seife als Ceylon-Graphit oder Weidenholzkohle. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Mc Nair, J. B., **Die Konsistenz von Pektin-Gelen.** (Journ. of Physic. Chem. 20, 633, 1916.)

Benutzung eines aus (mit Alkohol entölten) Zitro-nenschalen durch Erhitzen mit Wasser auf 110° ge-wonnenen Pektins, das mit angesäuertem Alkohol aus der Lösung gefällt worden war. Die zur Bereitung von Frucht-Gelee nötigen Komponenten: Pektin, Zucker und Weinsäure erhöhen auch einzeln die Viskosität; in der Mischung aber in viel höherem Grade. R. E. Lg.

Scala, A., **Die Verbindung der Mineralsalze mit den organischen Kolloiden und der Zustand derselben in einigen Vegetabilien.** (Annali d'igiene 30, 251, 1920.)

Verf. hatte (ibid 28, 605, 1918) beobachtet, wie aus einer mit neutralem Alkalisalz behandelten Gelatine

beim längeren Auswaschen mit destilliertem Wasser erst Säure, dann über eine neutrale Region herüber Basisches abgegeben wird. Erdalkalisalze (mit Ausnahme des Al) wirken ebenso. Bei Schwermetallen fehlt wegen der Unlöslichkeit des Hydroxyds die basische Region. Viele Vegetabilien verhalten sich ähnlich wie die Gelatine. Man sollte hierauf bei der Erforschung der Vitamine usw. Rücksicht nehmen.

R. E. Lg.

Sollmann, T., Wasserabsorptionsvermögen von Streupudern. (Journ. Amer. Med. Assoc. 72, 935, 1919.)

Stärke hält 80 Proz. Wasser fest, Kaolin 73, Fullererde 70, präparierte CaCO_3 65, Talk 61, präparierte Kreide 53 Proz.

R. E. Lg.

Sollmann, T., Das Ausbreitungsvermögen von Kohleölen. (Journ. Amer. Med. Assoc. 71, 1553, 1918.)

P. N. Leech (ibid 70, 1497, 1917) hatte gefunden, daß ein Zusatz einer geringen Menge Asphalt zu geschmolzenem Paraffin die Oberflächenspannung des letzteren gegenüber Wasser stark herabsetzt. Die gleiche Wirkung haben asphaltähnliche Stoffe auch gegenüber jenen Ölen, welche in dünner Schicht auf Gewässern ausgebreitet werden, um Moskitolarven abzutöten. Aber zur Verbesserung dieser Ausbreitung auf Wasser braucht man nur unraffinierte Öle zu nehmen, welche gewöhnlich die nötige Menge von Asphalt zu besitzen scheinen.

R. E. Lg.

Sollmann, T., Die verschiedenen Eigenschaften und die Klassifizierung der organischen und kolloiden Silberverbindungen. (Journ. Amer. Pharmac. Assoc. 7, 677, 1918.)

Auch eine Reihe amerikanischer Präparate und die darin benutzten Schutzkolloide wird erwähnt, z. B. mit Gelatine: Squibb Silber Prot., Solargentum; mit Albumose: Hegonon. Der Silbergehalt schwankt zwischen 78 und 4 Proz.; die Viskosität der 25 prozentigen Lösung zwischen 7,125 (beim Hegonon) und 1,250 (beim Silvol).

R. E. Lg.

Tschirch, A., Die Riechstoffe und das Riechen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59, 229, 241, 254, 267, 1921.)

Die Riechstoffe bilden mit dem kolloiden Riechzellplasma, welches eine außerordentliche Oberflächenentwicklung zeigt, sehr leicht zerfallende Verbindungen. Diese sind es, welche die Riechwirkung verursachen, nicht die Riechstoffe selbst. Es ist wahrscheinlicher, daß es sich um Produkte wirklicher chemischer Reaktionen als um Adsorptionsverbindungen handelt.

R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämen, Staubbinding, Zerkleinern, Rauchfrage.

Chwala, A., Das Verfahren von Plauson zur Herstellung von Kolloiden und seine technische Auswertung. (Oesterr. Chemiker-Ztg. 24, 107, 1921.)

Die in einer ständig bewegten Flüssigkeit schwebenden Teilchen werden einer außerordentlich starken Schlagwirkung ausgesetzt und damit bis zu kolloiden Dimensionen zerkleinert. Dazu hat der Schläger eine Tourenzahl von mindestens 3000 in der Minute zu machen. „Außer dem Dispersionsmittel kommen für die Dispergierungsprozesse die außerordentlich wichtigen Dispersatoren in Frage. Sie dienen dazu, die überschüssige Ladungsenergie zu neutralisieren (durch Bildung von komplexen Verbindungen zwischen Substanz und Dispersionsmittel) und um die Schlagzeit

auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{50}$ zu reduzieren.“ Z. B. Leim, Seife, Tannin, Zucker, NaOH, Harze, Öle.

Die Kolloidmühle dispergiert I. unlösliche Nicht-elektrolyte in Wasser, II. dient sie zum Auslaugen und Raffinieren, III. erleichtert sie das Homogenisieren bei chemischen Prozessen, IV. erhöht sie die Reaktionsfähigkeit vieler Stoffe durch Oberflächenvergrößerung.

Zu I: Herstellung von flüssiger Kohle für Dieselmotoren aus 40 kg Kohlenpulver und 70 kg neutralem Teeröl. — Sägemehl wird zum Teil in Sol-, zum Teil in Gelform gebracht. — Herstellung von kolloidem Graphit und Erdfarbe. — Verteilung von Harzen in organischen Flüssigkeiten zur Lack- und Firnisfabrikation. — Werden Rohphosphate damit zerkleinert, so erhalten sie die Eigenschaften der zitratlöslichen.

Zu II: Durch Emulgierungen mit Wasser trennt man die Naphtha des Schlammes von der Erde, holt das Öl aus dem Oelschiefer, Oelkuchen, Bleicherde und Filtrierkohle, Montanwachs aus bituminöser Braunkohle, oder man trennt den Schwefel des Altgummis vom Kautschuk.

R. E. Lg.

Fleming, R. S., Der Zerstäubungsprozeß des Trocknens. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 447, 1921.)

Zerstäubung in eine Trocknungskammer, in welcher ein warmer Luftstrom zirkuliert. In Milchpulver, welches hierbei z. B. in trockner Form zu Boden fällt, ist das Albumin nicht koaguliert, das Kasein bleibt in kolloider Form, das Butterfett in natürlicher Emulsion. [Es sind die amerikanischen Patente, welche sich auf R. Stauff (1901) aufbauen, erwähnt, nicht aber diejenigen von Krause. Bisher hat das Milchpulver sich nach einigen Monaten doch noch etwas geändert. Ref.]

R. E. Lg.

Siegfried, C. R., Verwendung von Fullererde zum Bleichen von Ölen. (Chem. Umschau 1920, 126.)

Die Bleichwirkung nimmt zu mit der Feinheit der Erde. Am besten bei 40 bis 43°. Wiederbelebung durch langsames Erhitzen auf 600 bis 650°. Bei 750° geht die Bleichwirkung um 30 Proz. zurück.

R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Kestner, O., Zur Chemie mikroskopischer Färbungen. (Arch. f. Dermatol. 130, 472, 1921.)

Kestner's Versuche zeigen besonders deutlich, daß sowohl die Vertreter der klassischen Chemie wie diejenigen der Kolloidlehre berufen sind, das Wesen dieser Färbungen zu deuten. Um rein Chemisches handelt es sich, wenn das amphotere Fibrin durch Vorbehandlung mit NaOH (nachher auswaschen!) Säurecharakter bekommen hat und nun sich mit dem basischen Farbstoff Methylenblau tief färbt, oder nach HCl-Vorbehandlung mit dem sauren Farbstoff Eosin. Die nur schwachen Anfärbungen nach umgekehrter Vorbehandlung sind auf Adsorption zurückzuführen. — Methylenblau und (gewisse Sorten von) Eosin diffundieren verhältnismäßig leicht. Deshalb eignen sie sich zur chemischen Charakterisierung der gefärbten Substanz. Bei ausgesprochen kolloiden Farbstoffen, wie Neutralrot, Kongorot, Alizarin versagen dagegen die reinchemischen Berechnungen.

Fibrin, das vor der Alkali- oder Säurebehandlung in einem der in der histologischen Technik üblichen Fixierungsmittel (Formaldehyd, Sublimat, Bichromat) gewesen war, verhält sich beiden Farbstoffen gegen-

über wie nicht denaturiertes. Die Fixiermittel „schaden“ also doch nicht so viel, wie es manche Forscher glauben.

Im übrigen enthalten die Ausführungen des (besonders unter seinem früheren Namen bekannten) Eiweißforschers eine warme Anerkennung der Farbmethode von P. G. Unna, der ein Vertreter der rein chemischen Bestrebungen auf diesem Gebiet ist. Bei Verwendung von nicht ausgesprochen kolloiden Farbstoffen würde sein Weg erfolgreich sein können. [Ref., der in nun 25jährigem Zusammenarbeiten mit Unna immer wieder die Bedeutung der Kolloide auf diesem Gebiete zu betonen versuchte, würde es begrüßen, wenn Unna trotzdem bei seinen reinchemischen Deutungsversuchen bleiben würde. Das kolloide Prinzip wird ja genügend von Anderen vertreten. Eine freiwillige Beschränkung auf ein einziges Erklärungsprinzip hat im Parlament der Wissenschaftler immer das Gute, daß man sieht, wie weit man damit kommen kann.] R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Methoden der organischen Chemie (Weyl's Methoden). Herausgegeben von J. Houben. Erster Band: Allgemeiner Teil. Zweite erweiterte Auflage. 1121 Seiten mit 2 Tafeln und 730 Abbildungen. (Verlag Georg Thieme, Leipzig 1921.) Preis M. 210. —.

Die rühmlichst bekannten „Weyl'schen Methoden“ erscheinen hier in neuer, erheblich umgearbeiteter und erweiterter Auflage. Wie der Berichterstatter aus eigener Erfahrung weiß, haben durchaus nicht nur Organiker die erste Auflage benutzt. In noch steigendem Maße wird diese neue Ausgabe sich allgemeineren Interesses erfreuen. Der vorliegende Band macht einen ganz ungewöhnlich guten Eindruck, verglichen mit manchen anderen methodischen Handbüchern, die im letzten Jahrzehnt herausgekommen sind. Die einzelnen Abschnitte sind durchaus nicht nur Kompilationen, sondern, so weit sie der Berichterstatter durchgelesen hat, wirklich durchdachte und ausgesiebte Darstellungen, der zuverlässigsten und zweckmäßigsten Methoden.

Für den Kolloidchemiker sind von speziellem Interesse die Kapitel: Kapillar- und Adsorptionsanalyse, Dialyse und Ultrafiltration von H. Rheinboldt. Zunächst ist außerordentlich erfreulich, daß der Herausgeber es überhaupt für wünschenswert gehalten hat, derartige kolloidchemische Methoden in ein Handbuch der Methoden der organischen Chemie aufzunehmen. Denn es ist noch nicht allzulange her, daß ein sehr hervorragender Organiker kategorisch erklärte, in seinem Laboratorium würden nur kristalloide, nicht aber kolloide Verbindungen untersucht, wobei in dem Wort „kolloid“ eine enorm große Konzentration von Verachtung zum Ausdruck gebracht wurde. Der Berichterstatter weiß, daß es auch noch heute organische Kollegen gibt, welche ganz bescheidene und manierliche Vorschläge, gewisse merkwürdige Eigenschaften organischer Verbindungen vielleicht einmal auch mit kolloidchemischen Methoden zu bearbeiten, je nach dem Temperament als lächerlich oder als eine Art von Gotteslästerung ansehen. Ebenso — zum Teil sogar viel genauer — weiß aber der Berichterstatter, daß manche der organischen Kollegen jahrelang mit typischen kolloiden Lösungen gearbeitet haben, ohne dies überhaupt zu bemerken, geschweige denn zu berücksichtigen. Vielleicht wird hier eingewendet werden, daß dies doch wohl nicht recht möglich ist, da doch

auch ein Organiker Molekulargewichtsbestimmungen zu machen pflegt. Hierauf ist zu antworten, daß letzteres gewiß geschieht. Nur sucht man sich bekanntlich für diesen besonderen Zweck ein passendes Lösungsmittel, d. h. ein solches, in dem keine Polymerisationen, Assoziationen usw. stattfinden. So wird man das Molekulargewicht von Tetraamylammoniumjodid natürlich nicht in Tetrachlorkohlenstoff untersuchen, obgleich es darin ganz gut löslich ist; es ergibt sich nämlich hier ein Assoziationsgrad von praktisch ∞ d. h. eine kolloide Zerteilung (P. Walden). Neben passenden Lösungsmitteln gibt es also auch zahlreiche unpassende, ebenso übrigens auch unpassende z. B. zu hohe Konzentrationen. Solche für die „kristalloide“ organische Chemie unzweckmäßige Versuchsbedingungen sind aber vielfach die Bedingungen, unter denen Kolloiderscheinungen auftreten und demgemäß berücksichtigt werden sollten. Wer außerdem der Meinung ist, daß auch organische Erscheinungen nicht nur so weit existenzberechtigt und interessant sind, als sie Beziehungen zur Konstitutionstheorie haben, sondern wer umgekehrt meint, daß die Erscheinungen das Wichtigere, weil Stabilere sind, wird vielleicht dem Berichterstatter darin zustimmen, daß diese erwähnten Versuchsbedingungen statt ängstlich vermieden, allmählich besonders aufgesucht und studiert werden sollten. In diesem Sinne begrüßt also der Berichterstatter auf das Lebhafteste die Aufnahme der erwähnten Kapitel kolloidchemischen Inhalts in das vorliegende Handbuch. Vielleicht könnte etwa als Anhang noch ein weiterer kurzer Abschnitt über Kolloidanalyse, die Unterscheidung und Kennzeichnung kolloider Systeme mit elementaren Mitteln hinzugefügt werden.

Besonders erfreulich ist weiterhin, daß die erwähnten Kapitel von H. Rheinboldt nicht nur mit wirklicher Sachkenntnis, sondern in sehr geschickter Auswahl, Anordnung und Darstellung geschrieben worden sind. Die dialytischen Verfahren sind z. B. mit seltener Vollständigkeit zusammengestellt, und wenn der Berichterstatter hier und da nicht ganz die Meinung des Verfassers teilen kann, so handelt es sich meist nur um sekundäre Fragen. Auch dem Kolloidchemiker kann also der vorliegende Band wärmstens empfohlen werden. Um zu zeigen, was er außerdem bei Anschaffung des Bandes erhalten würde, seien noch die Ueberschriften der Hauptkapitel wiedergegeben: Organische Elementaranalyse von H. Simonis; Vereinfachte Elementaranalyse von M. Dennstedt; Elementaranalyse mittelst der Berthelot'schen Bombe von W. Glikin und O. Poppenberg; Organische Mikroelementaranalyse von J. V. Dubsky; Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden von A. Sonn; Maßanalyse von A. Sonn; Kolorimetrie von G. Reddellien; Kapillar- und Adsorptionsanalyse von H. Rheinboldt; Erhitzen von W. Steinkopf; Abkühlen von H. Bauer; Das Trocknen von W. Steinkopf; Rühren und Schütteln von J. Herzog; Abpressen und Abschleudern von H. Bauer; Klären und Entfärben von J. Herzog; Filtrieren, Auswaschen und Dekantieren von J. Houben; Dialyse und Ultrafiltration von H. Rheinboldt; Lösungsmittel von P. Bergell; Fällungen und Aussalzen von H. Bauer; Kristallisation von P. Bergell und F. Quade; Extrahieren und Ausschütteln von J. Herzog; Eindampfen und Abdampfen von W. Steinkopf; Destillation von C. I. Hansen; Sublimieren von R. Kempf; Druckgefäße, Autoklaven, Schießöfen von K. H. Meyer; Besondere Reinigungsmethoden

von J. Angerstein; Darstellung, Reinigung und Einleitung einiger Gase von J. Angerstein; Kristallographische Methoden von P. v. Groth; Bestimmung des Schmelzpunktes von R. Kempf; Bestimmung des Siedepunktes von C. I. Hansen; Bestimmung der Löslichkeit von H. Rheinboldt; Spezifisches Gewicht von A. Byk; Bestimmung des Molekulargewichts von H. Simonis; Bestimmung des Drehungsvermögens (Polarisation) von H. Scheibler; Brechungs-Index, Erkennung und Bestimmung der Fluoreszenz organischer Verbindungen von A. Byk; Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von K. Arndt; Kalorimetrie organischer Verbindungen und Reaktionswärmen von W. A. Roth; Bestimmung der Entflammungs- und Entzündungstemperatur, Bestimmung der Zähigkeit (Viskosität) von Flüssigkeiten von H. Rheinboldt; Die Erkennung des Farbstoffcharakters von F. Schneider. Wo. O.

Kolloidchemie und Photographie. Von Lüp-
Cramer. Zweite völlig umgearbeitete Auflage.
112 Seiten. (Dresden und Leipzig, Verlag Theodor
Steinkopff 1921.)

Vielleicht ist es nicht genügend bekannt, daß der Verfasser einer der allerersten Forscher war, der schon vor ca. 20 Jahren mit vollem Bewußtsein kolloidchemische Erscheinungen und Gesichtspunkte zur Erklärung der so wunderbar verwickelten Vorgänge in der photographischen Platte heranzog. Was heute selbstverständlich erscheint, die Behandlung eines in mehrfacher Hinsicht kolloiden Systems mit kolloidchemischen Denkmitteln und Methoden, war damals ein kühner und verantwortungsvoller Schritt, verantwortungsvoll darum, weil es damals eine systematisch betriebene Wissenschaft des kolloiden Zustandes noch gar nicht gab. Den Lesern der Koll.-Zeitschr. ist es wohl bekannt, mit welch unermüdlichem Eifer der Verfasser diese Bearbeitung photographischer Probleme von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus fortgeführt hat. Ja vielleicht ist es manchem Leser wie dem Berichterstatter ergangen: Er hat sich im Laufe der Zeit außerstande gesehen, alle die zahlreichen Versuche zu behalten, die Lüp-
Cramer über Kolloidchemie und Photographie angestellt hat. Wiederholt hat der Berichterstatter auch ganze Bände durchblättern oder sich brieflich an den Verfasser wenden müssen, wenn er gewisse Resultate wiederfinden wollte, die Lüp-
Cramer in seinen zahlreichen Publikationen irgendwo angegeben hatte. Es erscheint offenkundig, daß eine Zusammenfassung der wichtigsten und wesentlichsten Ergebnisse nicht nur eine große Hilfe für den Leser bedeutet, sondern auch die Assimilierbarkeit dieser Untersuchungen erheblich steigern würde.

Die vorliegende zweite Auflage eines vor längerer Zeit erschienenen Buches kommt diesen Wünschen entgegen. Es ist eigentlich keine Neubearbeitung, sondern vielmehr ein ganz neues Buch, welches den heutigen Stand der experimentellen und theoretischen Resultate des Verfassers in gedrängter Form wiedergibt. Man findet in dem Buche mit großer Befriedigung auch eine ganze Anzahl von Rezepten zu besonders schönen und schlagenden Versuchen wieder, von denen ein so passionierter Experimentator wie der Verfasser ja bekanntlich eine große Zahl publiziert hat. Der Berichterstatter glaubt, daß diese Kennzeichnung genügt wird nicht nur die Spezialisten, sondern auch

die allgemeiner interessierten Kolloidchemiker zu veranlassen, nach dem Buche zu greifen. Wo. O.

Notizen.

Privatdozent Dr. H. Lüers ist als Nachfolger von C. Lintner zum a. o. Professor an der Technischen Hochschule München ernannt worden.

In Wien wurde ein Forschungsinstitut für technische Kolloidchemie gegründet. Diesem Institute, das von Herrn Direktor F. Sekera und Herrn Professor Wo. Pauli, als wissenschaftlichen Beirat, geleitet wird, obliegt die Aufgabe, die Ergebnisse der Kolloidforschung der Industrie zuzuführen. Es ergeht an die interessierten Industrien die Einladung, sich mit Fragen, Problemstellungen usw. an das Institut zu wenden. An die Fachgenossen, insbesondere an die Mitarbeiter der „Kolloid-Zeitschrift“, richtet die Institutsleitung die Bitte, durch Ueberlassung von Separatdrucken die Institutsbibliothek zu unterstützen. Zugschriften an das Sekretariat: Wien, III, Fasangasse 28.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- A. Fernau und Wo. Pauli: Ueber die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf anorganische und Biokolloide, III.
- M. A. Rakusin: Vergleichende Adsorption von organischen und anorganischen kolloiden Elektrolyten.
- M. H. Fischer und G. D. Mc Laughlin: Bemerkungen zur Theorie der Liesegang'schen Ringe.
- M. Kröger: Darstellung von Kieselsäure und Wolframhydroxydsolen mit Hilfe der Hildebrandzelle.
- A. Lottermoser: Technische Bestimmung des kolloiden Anteils in Wolframulvern.
- R. Wintgen u. H. Vogel: Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure, II.
- J. M. Kolthoff: Die Elektroadsorption als rein chemische Erscheinung.
- M. Kröger: Einfluß der Wolframsäure auf die Gelatinierung der Kieselsäure.
- J. Traube u. P. Klein: Sichtbarmachung einzelner Submikronen mit bloßem Auge.
- F. Kirchhof: Ueber die Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Kautschuk usw. II.
- Wo. Ostwald: Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes, II.
- A. Gutbier u. Mitarbeiter: Studien über Schutzkolloide. I u. II. — Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen, III.
- O. Rahn: Beobachtungen über die Aufrahmung der Milch.
- C. Paal u. H. Steyer: Ueber kolloides Kupferhydroxyd. — Ueber verschiedenfarbige Modifikationen des kolloid. Kupfers. — Zur Kenntnis der Amalgame.
- Wo. Ostwald u. F.-V. Hahn: Ueber kinetische Flockungsmesser.
- R. de Izaguirre: Ueber die Oberflächenspannung von Nachtblaulösungen.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. Kuhn: Die Quellung der Gelatine in wässrigen Lösungen organ. Säuren.
- M. H. Fischer: Die Kolloidchemie der Seifen und der Seifenfabrikation, I und II.
- M. Samec u. S. Ferjancic: Studien über Pflanzenkolloide, XII.
- M. A. Rakusin: Die tierische Haut als amphoterer und kolloider Protein.
- S. E. Mattson: Die Beziehungen zwischen Ausflockung, Adsorption und Teilchenladung mit besonderer Berücksichtigung der Hydroxylionen.

Schluß des XXIX. Bandes.

Titel und Inhaltsverzeichnis zum XXIX. Band liegt diesem Hefte bei.

BAND XXIX

DEZEMBER 1921

HEFT 6

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker
herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

INHALTS-VERZEICHNIS:

| | |
|--|-----|
| Adolf, Mona, und Wo. Pauli (Wien), Die physikalisch-chemische Analyse der Aluminiumoxysalze und Aluminiumoxydsole. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie IV. | 281 |
| Gutbier, A., Fr. Heinrich und J. Huber (Stuttgart), Ueber den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen. II. Mitteilung | 287 |
| Prausnitz, P. H. (Jena), Einige elektroosmotische Versuche mit den Haën'schen Membranfiltern (mit 1 Abb.) | 293 |
| Bonsmann, M. R. (Köln), Kongorubin als klinisches Reagens (mit 1 Abb.) | 309 |
| Epstein, E., und F. Paul (Wien), Zur Theorie der Serologie der Syphilis | 310 |
| Lüppo-Cramer (München), Kolloidchemie und Photographie. LIII. Schwellenwert und physikalische Entwicklung | 314 |
| Ostwald, Wo. (Leipzig), Beiträge zur Dispersoidchemie des Torfes I. Ueber die Natur der Wasserbindung im Torfe | 316 |
| Literatur-Uebersicht | 330 |
| Referate: Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie | 333 |
| Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie | 334 |
| Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse | 336 |
| Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie | 336 |
| Arbeiten über Biochemie und Physiologie | 336 |
| Arbeiten über Medizin und Pharmakologie | 338 |
| Arbeiten technischen Inhalts | 340 |
| Bücherbesprechungen | 343 |
| Notizen | 344 |

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, Dresden und Leipzig

Ständige Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift:

Dr. N. H. Alcock, London
 Prof. Dr. J. Amann, Lausanne
 Prof. Dr. H. Ambronn, Jena
 Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg
 Prof. Dr. H. Aron, Breslau
 Prof. Dr. A. Ascoli, Mailand
 Prof. Dr. M. Ascoli, Univ. Catania
 Priv.-Doz. Dr. W. Bachmann, Univ. Hannover
 Prof. Dr. J. W. Mc Bain, Univ. Bristol
 Prof. Dr. C. Barus, Brown-Univ. Providence, Rhode Island U.S.A.
 Prof. Dr. W. M. Bayliss, Un. Coll. Lond.
 Prof. Dr. H. Bechhold, Inst. f. exp. Therapie Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. C. Benedicks, Stockholm
 Doz. Dr. J. Billiter, Univ. Wien
 Prof. Dr. W. Biltz, Bergak. Clausthal
 Prof. Dr. F. Bottazzi, Univ. Neapel
 Prof. Dr. G. Bredig, Techn. Hochschule, Karlsruhe
 Dr. H. Brehm, Dresden
 Prof. Dr. G. Bruni, Univ. Padua
 Prof. Dr. B. H. Buxton, New York
 † Geheimr. Prof. Dr. O. Bütschli, Zoolog. Inst. Univ. Heidelberg
 Prof. Dr. M. Ch. Dhéré, Physiol. Inst. d. Univ. Freiburg (Schweiz)
 Dr. R. Ditmar, Graz
 Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, Wien, Miner. Institut der Universität
 Priv.-Doz. Dr. J. Donau, Hochsch. Graz
 Prof. Dr. F. G. Donnan, Un. London
 Prof. Dr. W. P. Dreaper, London
 Prof. Dr. G. Dreyer, Oxford
 Dr. J. Duclaux, Paris, Institut Pasteur
 Prof. Dr. A. Dumanski, Landwirtschaft. Inst. Woronesch
 Prof. Dr. P. Ehrenberg, Breslau
 Prof. Dr. F. Ehrenhaft, Wien
 Brauereibes. F. Emslander, Regensb.
 Prof. Dr. H. v. Euler, Univ. Stockholm
 Dr. E. Fickendey, Viktoria
 Prof. Dr. A. Findlay, University of Aberdeen, Chemistry Depart.
 Prof. Dr. M. H. Fischer, Cincinnati
 Priv.-Doz. Dr. A. Fodor, Halle, Physiol. Institut
 Dr. E. Fouard, Paris, Inst. Pasteur
 Prof. Dr. Walter Frei, Zürich, vet.-patholog. Institut der Universität
 Prof. Dr. H. Freundlich, Zehlendorf
 Prof. Dr. G. Galeotti, Univ. Neapel
 Dr. N. Gaidukov, Jena
 Prof. Dr. G. v. Georgievics, Prag
 † Prof. Dr. G. Goppelsroeder, Basel
 Prof. Dr. A. Gutbier, Stuttgart

Dr. R. Haller, Großenhain
 Dr. H. Handovsky, Pharmakol. Institut, Göttingen
 Dr. W. B. Hardy, Univ. Cambridge
 Wm. Harrison, Manchester
 E. Hatschek, London
 Prof. Dr. L. J. Henderson, Cambridge, Harvard-University (Mass.)
 Prof. Dr. V. Henri, Sorbonne Paris
 Prof. Dr. A. Herzog, Textilsch. Sorau
 Prof. Dr. R. O. Herzog, Hochschule Berlin-Dahlem
 Prof. Dr. D. Holde, Gr.-Lichterfelde
 Prof. Dr. R. Höber, Univ. Kiel
 Prof. K. Jnouye, Mediz. Fakultät der Univ. Sendai, Japan
 Prof. Dr. G. van Iterson, Techn. Hochschule, Delft.
 J. H. Johnston, Hampton (Engl.)
 † Prof. Dr. E. Jordis, Univ. Erlangen
 Prof. Dr. M. Kimura, Univ. Kyoto
 Prof. Dr. V. Kohlschütter, Univ. Bern
 Prof. Dr. O. Kröhnke, Berlin-Wilm.
 Prof. Dr. H. R. Kruyt, Univ. Utrecht
 Prof. Dr. A. Lampa, Prag
 Prof. Dr. K. Landsteiner, Wien
 Prof. Dr. I. Leimdörfer, Budapest
 Prof. Dr. L. Lichtwitz, Altona
 Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. R. S. Lillie, Mar. Biological Laboratory, Woods Hole, Mass.
 Prof. Dr. J. Loeb, New York
 Prof. Dr. S. Loewe, Dorpat
 Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden
 Prof. Dr. H. Lüers, Wiss. Laborat. f. Brauerei, München
 Dr. L. üppo-Cramer, München
 Prof. Dr. G. Malfitano, Paris, Inst. Past.
 Prof. Dr. G. Mann, Tulane Un. U.S.A.
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn
 Prof. Dr. A. P. Mathews, Univ. Cincinnati
 Dr. André Mayer, Paris, Coll. France
 Prof. Dr. W. Mecklenburg, Clausthal
 Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin
 Dr. A. Müller, Fürstenwalde, Spree
 Prof. Dr. E. Müller, Dresden
 Prof. Dr. C. Neuberg, Univ. Berlin
 Pr.-Doz. Dr. Sv. Odén, Upsala
 Prof. Dr. W. Osborne, Univ. Melbourne, Vikt. Australien
 Geheimrat Prof. Dr. C. Paal, Univ. Leipzig, Inst. f. angew. Chemie
 Prof. Dr. N. Pappadä, Univ. Cremona
 Prof. Dr. E. Paternò, Univ. Rom
 Prof. Dr. W. Pauli, Wien

Priv.-Doz. Dr. P. Pawlow, Univ. Odessa
 Prof. Dr. L. Pelet-Jollivet, Lab. de Chim. industr. Univ. Lausanne
 Prof. Dr. J. Perrin, Paris, Sorbonne
 Dr. O. Porges, Wien
 Prof. Dr. H. R. Procter, Univ. Leeds
 Prof. Dr. G. Quincke, Un. Heidelberg
 Prof. Dr. E. Ramann, Un. München
 Prof. Dr. W. Ramsden, Oxford
 Prof. Dr. L. Rhumbler, Münden
 Prof. Dr. T. B. Robertson, Toronto, Can.
 † Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart
 Prof. Dr. W. Ruhland, Univ. Halle
 Prof. Dr. A. Sabanejeff, Univ. Moskau
 Prof. Dr. M. Sameö, Univ. Laibach
 Priv.-Doz. Dr. A. Scala, Univ. Rom
 Prof. Dr. O. Scarpa, Polyt. Neapel
 Prof. Dr. H. Schade, Univ. Kiel
 Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde
 Franz Sekera, Technische Hochschule, Wien
 Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena
 † Prof. Dr. M. v. Smoluchowski, Univ. Krakau
 Dr. D. Spence, Vize-Präsident der The Norwalk Tire and Rubber Co., Norwalk U.S.A.
 Prof. Dr. K. Spiro, Liestal
 Dr. W. Ssadjkow, St. Petersburg
 Staatl. Kautschukprüfungsamt u. Beratungsstelle f. Kautschukhandel u. -Industrie, Delft. (Dir. Dr. A. van Rossem.)
 Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt
 Prof. Dr. TheSvedberg, Univ. Upsala
 Prof. Dr. F. Tangl, Budapest
 Prof. Dr. R. Tolman, Berkeley
 Pr.-Doz. Dr. A. Titoff, Moskau
 Priv.-Doz. Dr. C. Thoma, Gießen
 Prof. Dr. L. Vanino, München
 Prof. Dr. E. Wedekind, Hann. Münden
 Prof. Dr. P. P. v. Weimarn, Berginstitut Jekaterinburg (Rußl.), z. Zt. Yokohama (Japan)
 Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann, Physik. Inst. d. Univ. Erlangen
 Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich
 Priv.-Doz. Dr. R. Wintgen, Univers. Göttingen
 Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt
 Prof. Dr. L. Wöhler, Karlsruhe
 Dr. H. W. Woudstra, Helder (Holl.)
 Pr.-Doz. Dr. P. S. Zacharias, Athen
 Prof. Dr. L. Zoja, Univ. Parma
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich; 6 Hefte (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- u. Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes M. 50.—**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. sind direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, Residenzstr. 12 B,**

alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. an den Redakteur Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstraße 77,** zu richten.

Autoren von Originalarbeiten

erhalten 50 Separata in besonderem Umschlag kostenlos. Weitere Exemplare muss ich mir infolge der grossen Papierknappheit vorbehalten, auf einfacherem Papier zu liefern. Die Berechnung kann infolge der immer mehr steigenden Preise für Druck und Papier nur von Fall zu Fall erfolgen, sobald ein Autor mehr als die ihm kostenlos zustehenden 50 Exemplare zu erhalten wünscht.

Dresden-Blasewitz.

THEODOR STEINKOPFF.

Kollodium-Wolle

für sämtliche technischen Zwecke:

Zaponlacke || Kunstleder || Filme
Tauchfluid || Photographie || Klebstoffe

liefert die älteste Fabrik der Branche

Wolff & Co., Walsrode

Vertreter und fachmännischer Berater:

Dipl.-Ing. R. LÖBEL, Charlottenburg

Witzlebenstraße 13

Heinrich Schirm ^{Maschinen-} Fabrik Leipzig-Plagwitz 8

Gegründet 1884

Maschinen und Apparate für die **Heimfabrikation**

Extraktionsapparate, Zerkleinerungsmaschinen usw.

Maschinen und Apparate für die **Gummiwaren-Fabrikation**

Kalender, Rührwerke, Schlauchmaschinen, Streichmaschinen

Apparate zur **Massenherstellung nahtloser Gummiwaren**

ZEISS

DUNKELFELDBELEUCHTUNG

PARABOLOID-KONDENSOR

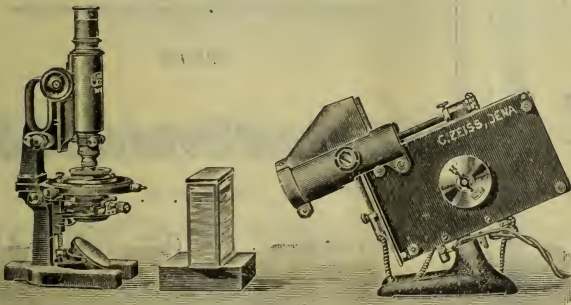
für Untersuchung und Momentphotographie
lebender Bakterien

PLANKTON-KONDENSOR

für großes Sehfeld

KARDIOID-KONDENSOR

für ultramikroskopische Untersuchung
kolloider Lösungen



Kardioid-Ultramikroskop, sehr lichtstarke Einrichtung

Druckschrift „Mu 51“ kostenfrei

CARL ZEISS
JENA

Gerb- und Farbstoffwerke **H. RENNER & CO.**, Aktiengesellschaft

Hamburg 27

Billhorner Canalstr. 18—30

Natürliche pflanzliche Gerbextrakte aller Art, speziell Quebracho-Extrakte,
kalt- und warmlöslich

„Renner Ideal“, „Mimosa Renner D“

ferner: Mimosarinden-, Mangroverinden-Extrakte, Myrabolanen-Extrakte.
Gerbextrakte aus einheimischen Rohstoffen, wie Eichen- und Kastanien-
Extrakte, Fichtenrinden- und Eichenrinden-Extrakte.

Neu aufgenommen:

Synthetische Gerbstoffe für alle Gerbarten und Ledersorten:

Synthetischer Gerbstoff **Carbatan A**, D. R. Patent

„ „ **Carbatan R**, „ „ „

„ „ **Carbatan E**, „ „ „

„ „ **Carbatan N**, „ „ „

„ „ **Carbatan „Spezial“**, D. R. Patent

Muster und Gebrauchsanweisungen stehen zu Diensten.

Ströhlein & Co.

G. m. b. H.

Düsseldorf 39

Adersstr. 93—91

Fabrik und Lager

chemischer Apparate

Chemikalien-Grosshandlung

Einrichtung und Ergänzung

kompletter Laboratorien

für
Industrie und Wissenschaft

Eigene Werkstätten

Glasbläserei — Schleiferei — Techn. Büro

Schnellste Bedienung!

Angebote und Auskünfte kostenlos

Alle Apparate

Wagen, Hilfsgeräte

Instrumente, Meßgeräte

für Laboratorium und

Betriebskontrolle

liefern

Bernhard Tolmacz & Co.

G. m. b. H.

Berlin N 4, Norden 406, 9302

Kataloge und Kostenanschläge auf Wunsch!



FILTRIR PAPIER

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30jähriger Erfahrung unsere

Filtrirpapier = Sonderheiten

für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.
Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturländern eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.

Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)

Bei
Bestellungen

beziehe man sich
auf die

Kolloid-
Zeitschrift

Alte Bände der Kolloid-Zeitschrift

insbesondere die der Kriegsjahre, kauft

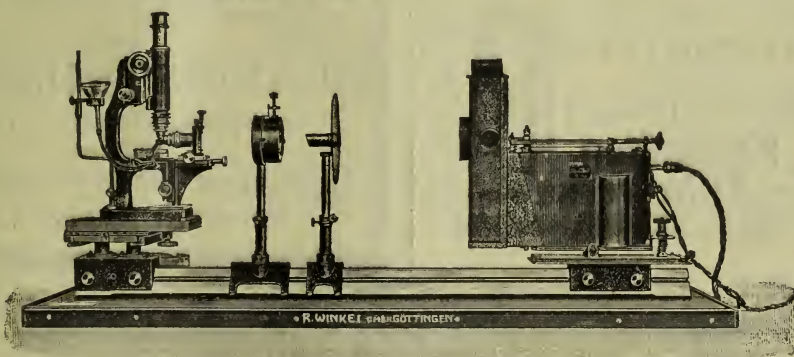
Verlag Theodor Steinkopff, Dresden - Blasewitz



**Celluloid
Späne u. Abfälle**

Alfred
Alexander
Berlin NO. 55
Prenzlauer-Allee 100

R. Winkel G. m. b. H., Optische u. mechan. Werkstatt, Göttingen



Immersions-Ultra-Mikroskop

nach Prof. Zsigmondy

zur ultramikroskopischen Untersuchung von kolloidalen Lösungen

Sonderangebot und Druckschriften auf Anfrage unberechnet und kostenfrei

Mikroskope für alle wissenschaftlichen Zwecke

Gebleichte Baumwolle

zur Herstellung von Schieß- und Collodium-Wolle, Kunstseide, Films,
Lacken, Glühkörpern
sowie zur Imprägnierung von Kunstleder, Spaltleder, Dauerwäsche usw.

ferner für alle technischen Zwecke

z. B. photographische und pharmazeutische

liefern in anerkannt vorzüglichen Qualitäten

Gebrüder Martin, G. m. b. H.
Baumwollbleicherei, Köln - Mülheim

Dampf-Kochkessel



Gute und zuverlässige

THERMOMETER

und

GLASINSTRUMENTE

für die gesamte chemische Industrie
fabriziert

Glasbläserei **Willy Heerlein**
Schleusinger-Neundorf i. Thür.



Franz Hegershoff, Leipzig

Karolinenstr. 13.

Fabrikation und Vertrieb chemischer Apparate und Geräte für wissenschaftliche und industrielle Laboratorien.

Mechanische Werkstätten, Glasbläserei, Klempnerei, Tischlerei.

Neuheit: **Dialysator nach Besche D. R. G. M.**

Unentbehrliches Instrument für jeden Kolloidchemiker.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Wesen der Enzym-Wirkung

Von Prof. Dr. W. M. BAYLISS (London)

Deutsch von KARL SCHÖRR Preis brosch. M. 8.—

Die Kolloide in Biologie und Medizin

Von Prof. Dr. H. BECHHOLD

4. Aufl. Umfang 34 Bogen mit 69 Abbild. und 3 Tafeln.

Preis geb. M. 80.—

Die Absorption

Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption

Von Prof. J. M. van BEMMELEN

Mit Autorisation des Autors herausgegeben von Dr. Wo. OSTWALD

Umfang 35 Bogen mit zahlreichen Figuren. Preis brosch. M. 60.—

Der kolloide Zustand der Materie

Von Prof. Dr. L. CASSUTO Deutsch von JOH. MATULA

Umfang 16 Bogen Preis brosch. M. 20.—

Die Bodenkolloide

Von Prof. Dr. PAUL EHRENBERG, Göttingen

1. wesentlich vermehrte Auflage Umfang 45 Bogen

Preis brosch. M. 80.—, geb. M. 88.—

Probleme und Aufgaben der Nahrungsmittelchemie

Von Dr. E. EICHWALD

Groß-Oktav, VIII und 98 Seiten stark Preis M. 15.—

Der osmotische Druck

von Prof. Dr. ALEXANDER FINDLAY. Deutsch von Dr. GUIDO SZIVESSY. Mit Einföhr. von Geh. Hofrat Prof. Dr. Wl. OSTWALD

Umfang 96 Seiten Preis brosch. M. 10.—

Das Oedem

Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Wasserbindung im Organismus

Von Prof. Dr. M. H. FISCHER

Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. K. SCHÖRR u. Wo. OSTWALD

Umf. 14 Bg. m. 53 Abb.

Preis brosch. M. 16.—

Die Nephritis

Eine experimentelle und kritische Studie ihrer Natur und Ursachen, sowie der Prinzipien ihrer Behandlung

Von Prof. Dr. M. H. FISCHER

Autorisierte deutsche Ausgabe von H. Handovsky u. Wo. Ostwald

Umfang 10 Bogen mit 30 Abbildungen und 1 farbigen Tafel

Preis brosch. M. 12.—

Kapillarchemie und Physiologie

Von Prof. Dr. H. FREUNDLICH, Braunschweig

Zweite erweiterte Auflage, 48 Seiten mit 5 Figuren

Preis brosch. M. 4.—

Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper

Von H. HANDOVSKY

Umfang 56 Seiten Preis brosch. M. 4.—

Geologische Diffusionen

von Dr. RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 12 Bogen mit 44 Abbildungen im Text

Preis brosch. M. 15.—

DIE ACHATE

Von Dr. RAPHAEL ED. LIESEGANG

Umfang 3 Bogen Preis brosch. M. 15.—

Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens

Von Dr. RAPHAEL ED. LIESEGANG

2. Auflage

Preis brosch. M. 10.—

Dynamik der Oberflächen

Eine Einführung in biologische Oberflächenstudien

Von Prof. Dr. L. MICHAELIS

Umfang 88 Seiten

Preis brosch. M. 12.—

Elektrochemisches Praktikum

Von Prof. Dr. ERICH MÜLLER, Dresden

Mit 1 Begleitwort von Geh. Hofrat Prof. Dr. FR. FOERSTER

Dritte umgearbeitete Auflage Preis brosch. M. 20.—

Das Eisen und seine Verbindungen

Eine Monographie auf physikalisch-chemischer Grundlage

Von Prof. Dr. ERICH MÜLLER, Dresden

Mit einem Abschnitt über die Legierungen des Eisens von a. o. Prof. Dr. G. GRUBE, Stuttgart. Gr.-Oktav, 35 Bogen Umfang m. 111 Textfiguren und 3 Tafeln. Preis M. 60.—, in Leinen gebunden M. 68.—

Die wissenschaftlichen Grundlagen der

Analytischen Chemie

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

7. umgearb. Aufl., 238 Seiten mit 3 Figuren. Preis steif kart. M. 20.—

Grundlinien der anorganischen Chemie

Von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

4. umgearb. Aufl., XXII u. 860 Seiten mit 132 Textfiguren

Preis brosch. M. 38.—, geb. M. 45.—

Grundriß der allgemeinen Chemie

von Geh.-Rat Prof. Dr. WILH. OSTWALD

6. umgearbeitete Auflage, 647 Seiten mit 69 Figuren

Preis brosch. M. 38.—, geb. M. 45.—

Grundriß der Kolloidchemie

Von Prof. Dr. Wo. OSTWALD

Sechste Auflage (Unveränderter Abdruck der 5. Auflage).

Mit zahlreichen Textfiguren und Tafeln und mit einem Bild von Thomas Graham. I. Hälfte. Preis M. 40.—

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie

mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen

Von Prof. Dr. WO. OSTWALD

Fünfte bis sechste Auflage. Preis steif karton. M. 30.—

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

Von Prof. Dr. WO. OSTWALD und P. WOLSKI

Großoktav-Format, XII und 159 Seiten mit 14 Abbildungen

Dritte Auflage. Preis steif kart. M. 20.—

Kolloidchemie der Eiweißkörper

I. Hälfte — Von Prof. Dr. WO. PAULI — I. Hälfte

Großoktav-Format, VIII u. 112 S. stark, mit zahlr. Kurven u. Tab. Preis M. 12.—

Die physikalische Chemie in der inneren Medizin

Die Anwendung und die Bedeutung der physikochemischen Forschung

in der Pathologie und Therapie

Für Studierende und Ärzte von Prof. Dr. H. SCHADE

Groß-Oktavformat, 36 Bogen mit 107 Abbildungen im Text

Preis M. 60.—, gebunden M. 68.—

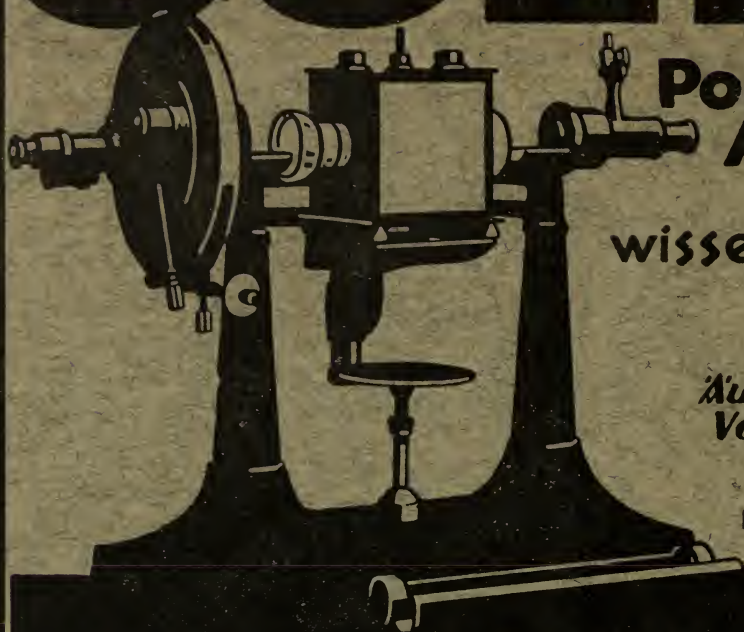
Vorlesungen über chemische Technologie

Von Prof. Dr. H. WICHELHAUS — Vierte Auflage

Band I: Anorganischer Teil Preis M. 35.—, geb. M. 40.—

Band II: Organischer Teil Preis M. 40.—, geb. M. 45.—

GOERZ



**Polarisations-
Apparate**
für
wissenschaftliche
Zwecke



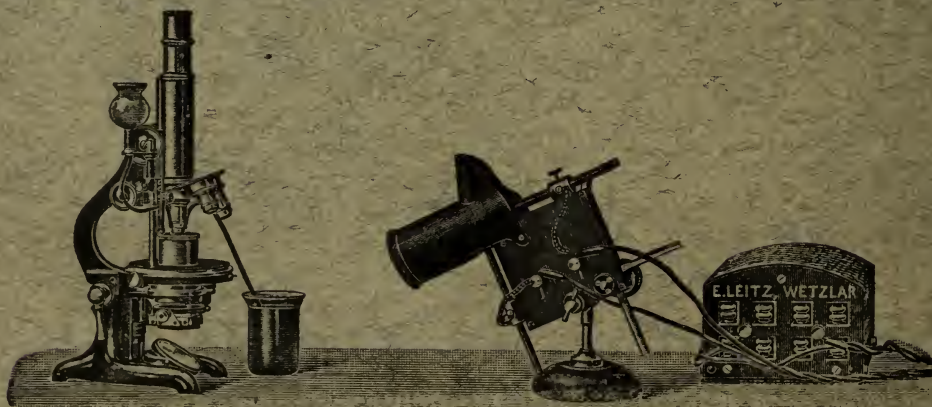
*Ausserste Stabilität
Vorzügliche Optik*



Katalog kostenfrei

Optische Anstalt C. P. GOERZ Aktiengesellschaft
BERLIN-FRIEDENAU

LEITZ - Ultrakondensoren



Für die Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in kolloidalen Lösungen.
Konzentrische Spiegelkondensoren.

Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar

Man verlange kostenfrei: Druckschrift Nr. 277.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111040280